# Synthese und Umlagerung gespannter Methylencycloalkene

## 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en

## und

## 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

M. Niaz Khan ( Pathan )

aus Bannu/Pakistan

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0019

# Synthese und Umlagerung gespannter Methylencycloalkene 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en und 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

M. Niaz Khan ( Pathan )

aus Bannu/Pakistan

Bochum 1982

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1979 bis September 1981 am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universtität Bochum ausgeführt.

UNIV. LEIDEN BIBL.

Herrn Privatdozent Dr. D. Hasselmann danke ich recht herzlich für viele Anregungen und die stets gewährte Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse gilt mein Dank für die fördernde Unterstützung.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danke ich für ein Stipendium.

Von der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum
als Dissertation angenommen am 2. Februar 1982

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 1982
Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. D. Hasselmann
Mitberichterstatter: Prof. Dr. W. R. Roth

Meinen Eltern und meinem verstorbenen Bruder M. Ayaz Khan

in Dankbarkeit

gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS


| | | Seite |
|---|---|---|
| 1. | Einleitung | 1 |
| 2. | Synthesen | 10 |
| 2.1. | Synthese von 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) | 10 |
| 2.2. | Synthese von 6,6,8,8-[$^2H_4$]-5-Methylenbicyclo[2.2.1]-hept-2-en ( 7-6,6,8,8-$d_4$ ) | 19 |
| 2.3. | Synthese von 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 ) | 22 |
| 2.4. | Darstellung von 8,8-[$^2H_2$]-7-Methylenbicyclo[3.2.0]-hept-2-en ( 20-8,8-$d_2$ ) | 27 |
| 2.5. | Synthese von (-)-7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(-)-20] | 27 |
| 2.6. | Synthese von (+)-(1S,5R)-6-Methylenbicyclo[3.2.0]-hept-2-en [(+)-6] | 31 |
| 2.7. | Synthese von (+)-(1R,4R)-5-Methylenbicyclo[2.2.1]-hept-2-en [(+)-7] | 32 |
| 3. | Thermolysen | 34 |
| 3.1. | Thermolysen von 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) | 34 |
| 3.2. | Thermolysen von 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 ) | 38 |
| 3.3. | Thermolyse von 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 ) | 42 |
| 3.3.1. | Thermolyse von racemischen (±)-20 | 42 |
| 3.3.2. | Thermolyse von [$^2H_2$]-7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20-8,8-$d_2$ ) | 44 |
| 3,3.3. | Thermolyse von optisch aktivem (-)-7-Methylenbicyclo-[3.2.0]hept-2-en [(-)-20] | 45 |
| 3.3.4. | Thermolysen von (+)-(1S,5R)-6-Methylenbicyclo[3.2.0]-hept-2-en [(+)-6] und (+)-(1R,4R)-5-Methylenbicyclo-[2.2.1]hept-2-en [(+)-7] | 46 |
| 4. | Diskussion der Ergebnisse der Thermolysen von 5-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 7 ), 4-Methylenbicyclo[4.1.0]-hept-2-en ( 13 ) und 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 ) | 48 |
| 4.1. | Die Umlagerungen von 6-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 6 ) und 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 ) | 48 |

| | | |
|---|---|---|
| 4.2. | Diskussion der Umlagerungen von 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) | 57 |
| 4.2.1. | Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerungen von 13 | 57 |
| 4.2.2. | Bildung von Siebenring-Produkten aus 13 | 70 |
| 4.3. | Mechanistische und energetische Diskussion der Umlagerungen von 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 ) | 76 |
| 4.4. | Schematische Übersicht der $C_8H_{10}$-Isomeren | 83 |
| 5. | Zusammenfassung | 86 |
| | EXPERIMENTELLER TEIL | |
| 6. | Geräte und Betriebsbedingungen | 90 |
| 7. | Untersuchungen im Bicyclo[4.1.0]-System | 96 |
| 7.1. | Synthese von 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) | 96 |
| 7.2. | Thermolysen von 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) | 106 |
| 7.3. | Säurekatalysierte Umlagerung von 13 mit p-Toluolsulfonsäure | 114 |
| 7.4. | Darstellung der Referenzsubstanzen | 115 |
| 8. | Untersuchungen im Bicyclo[2.2.1]-System | 118 |
| 8.1. | Thermolyse von 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 ) | 118 |
| 8.2. | Synthese von 5-[$^2H_2$]-Methylen-6,6-[$^2H_2$]bicyclo[2.2.1]-hept-2-en ( 7-5,5,8,8-$d_4$ ) | 128 |
| 8.3. | Präparative Thermolyse von 7-6,6,8,8-$d_4$ in der Gasphase (Strömungssystem) | 133 |
| 9. | Untersuchungen im Bicyclo[3.2.0]-System | 139 |
| 9.1. | Synthese zum 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 ) | 139 |
| 9.2. | Thermolyse von 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 ) | 147 |
| 9.3. | Synthese von 7-[$^2H_2$]-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20-8,8-$d_2$ ) | 159 |
| 9.4. | Synthese zum (-)-7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(-)-20] | 162 |
| 9.5. | Synthese von (+)-(1S,5R)-6-Methylenbicyclo[3.2.0]-hept-2-en [(+)-6] | 169 |

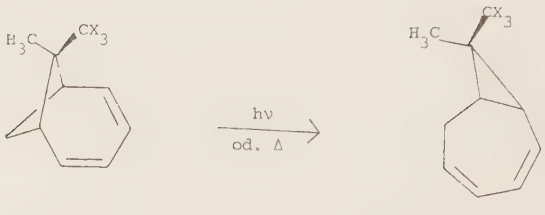
9.6. Referenzsubstanzen 179
10. Literaturverzeichnis 198
11. Verwendete Konstanten 200

## 1. Einleitung

Unimolekulare thermische Reorganisationen gespannter Moleküle haben wegen ihrer scheinbaren Einfachheit in den letzten Jahren und bis heute sowohl von experimenteller als auch theoretischer Seite vielfaches Interes - se gefunden. In diesen Reaktionen, die von polaren Lösungsmitteln oder Katalysatoren weitgehend unbeeinflußt sind, konzentrieren sich Fragen nach Struktur und Energie der beteiligten Übergangszustände und Zwischenstufen ganz auf das Molekül selbst. Sie werden nicht durch Wechselwirkungen mit einem Lösungsmittel kompliziert. Trotzdem besteht vielfach Kontroverse über den Mechanismus dieser Reaktionen.

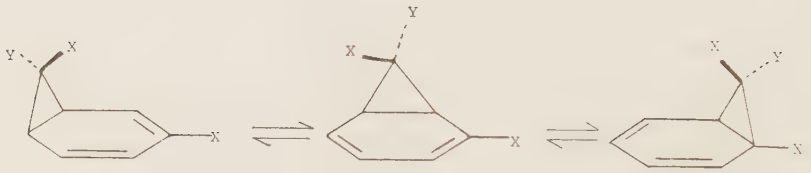
Der stereospezifische Verlauf einer Vielzahl thermisch induzierter Um - lagerungen konnte mit dem Konzept einer Orbitalsymmetrie - Kontrolle [1] ( Woodward - Hoffmann ), auf der Basis von Frontorbital - Wechselwirkungen [2] ( Fukui ) bzw. mit der Theorie aromatischer Übergangszustände [3, 4] ( Dewar, Zimmerman ) befriedigend erklärt werden. Hiernach ist die Stereo - chemie zwischen Edukten und Produkten eindeutig festgelegt. Orbitalsym - metrie - erlaubte Prozesse sollten konzertiert erfolgen. Für Orbitalsym - metrie - verbotene Prozesse, die relativ höhere Energien und unter Verlust der Stereospezifität verlaufen sollten, wurde hingegen ein nicht kon - zertierter, mehrstufiger Reaktionsweg über diskrete Diradikale als Inter - mediärprodukte postuliert. Die postulierten Diradikale zeigen jedoch vielfach ein sehr differenziertes Verhalten in Abhängigkeit von der jeweiligen Vorstufe bzw. der Art ihrer Generierung.

In jüngster Zeit sind thermisch induzierte Umlagerungen bekannt geworden, die hoch stereoselektiv verlaufen, aber weder mit konzertierten Mecha - nismen noch mit äquilibrierten diradikalischen Zwischenstufen erklärt werden können. Elegante Beispiele sind die von Borden [5] untersuchte Um - lagerung $\underline{1} \rightarrow \underline{2}$ und die von Klärner [6] beschriebene "Walk - Umlagerung" im Norcaradien - System, $\underline{3a} \rightleftharpoons \underline{3b} \rightleftharpoons \underline{3c} \rightleftharpoons$, die formal einen antiaromatischen Übergangszustand durchlaufen müßten.




1 2

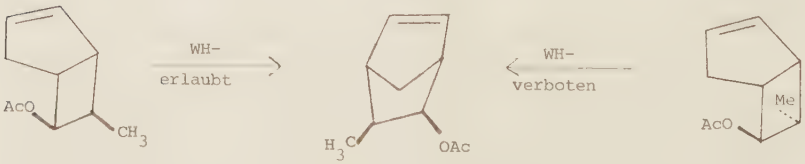
a) X = H; b) X = D




3a 3b 3c

b) X = $CH_3$; Y = $COOCH_3$ od. CN

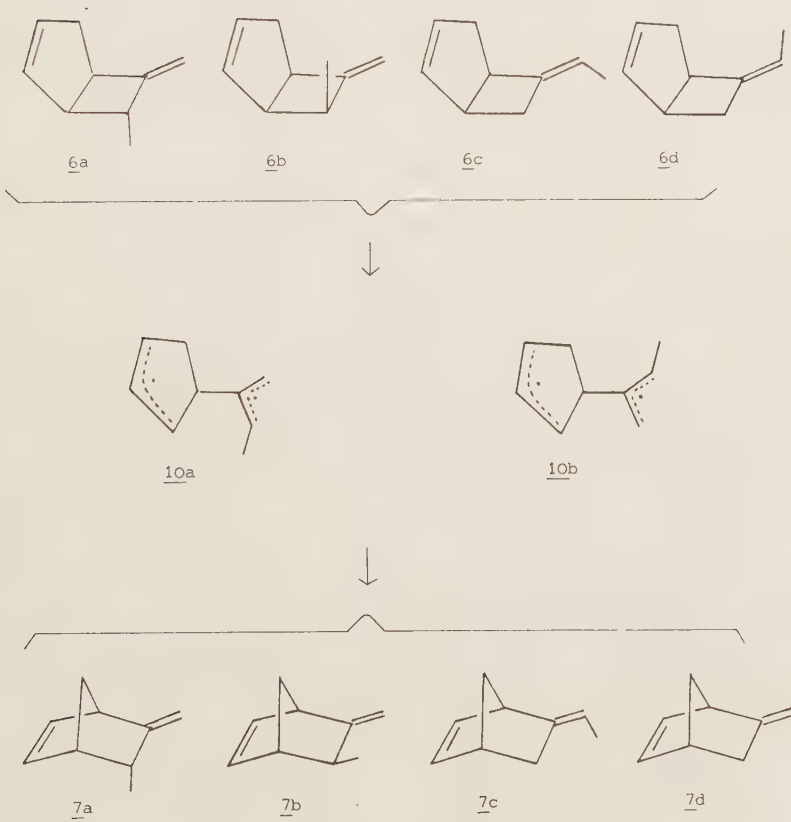
Auch sigmatrope [1.3] - Kohlenstoff - Verschiebungen verlaufen oft hoch stereoselektiv. So wird 5 bevorzugt Woodward - Hoffmann ( WH ) - erlaubt aus 4a, aber WH - verboten aus 4b gebildet. [7] Zur Erklärung dieses Verhaltens entwickelten Berson und Salem das Konzept einer "Subjacent molecular orbital" - Kontrolle, [8] nach dem in geeigneten Systemen diradikalische Prozesse durch WH - verbotene, aber konzertierte Reaktionswege energetisch unterlaufen werden können sollen.




4a 5 4b

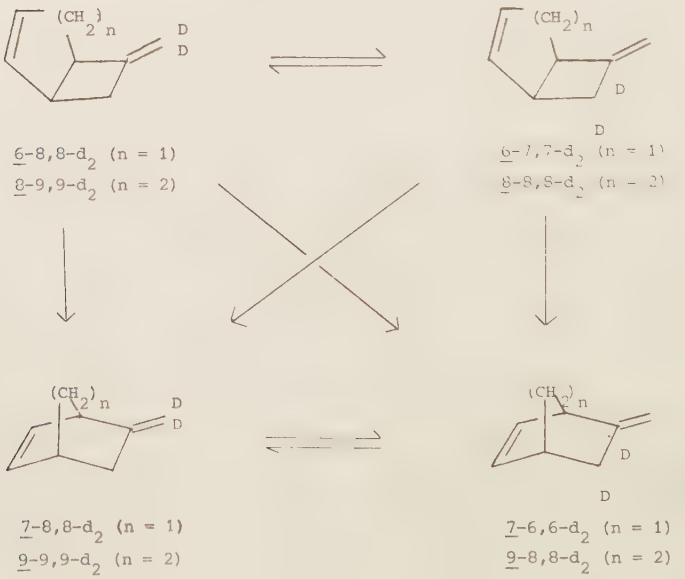
Die komplexen Umlagerungen Vinyl - und Cyano - substituierter Cyclo - propane [9] undCyclobutane [10] klassifiziert Doering als "not obviously concerted reactions" und entwickelt die Vorstellung eines "continuous diradical", in der Diradikale nur als individuelle Übergangszustände postuliert werden. Stereoselektivität beruht in diesen Reaktionen auf bevorzugten Rotationen um relevante Bindungen.

Schema 1:



Die stereospezifisch methylsubstituierten 6-Methylenbicyclo[3.2.0] - hept-2-ene 6a - d lagern stereoselektiv in die methylsubstituierten 5-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene 7a - d um. [11] Orbitalsymmetrie - kon - trollierte Prozesse spielen hier offenbar nur eine sehr untergeordnete Rolle. Die Umlagerungen verlaufen unter Beteiligung der Diradikale 10a und 10b, die jedoch konformativ nicht - äquilibriert sind. [11, 12] Offenbar wird das Umlagerungsgeschehen in diesem System durch dynamische Effekte geprägt, die zu einer Art Kopplung von gewissen Rotationen führen. [11] Ergebnisse mit entsprechend stereospezifisch Deuterium - substituierten Edukten unter - streichen dieses Bild. [13a]

Die stereoselektive Bildung und Recyclisierung von Bisallyl - Diradika - len aus methylsubstituierten Bismethylencyclobutanen und - pentanen wurde von Gajewski [14] ebenfalls auf eine Kopplung gewisser Rotationen zurückgeführt. Diese Beispiele unterstreichen das schillernde Verhalten von Diradikalen.



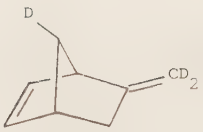
Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, [12, 13] daß die Deuterium - markierten Methylbicycloalkane 6 und 8 bei Temperaturen um 200° C neben einer entarteten Mehtylencyclobutan - Umlagerung (6-8,8-$d_2$ ⇌ 6-7,7-$d_2$; 8-9,9-$d_2$ ⇌ 8-8,8-$d_2$) einer Strukturisomerisierung zu den Methylenbicyclo [2.2.n] alkenen 7 und 9 unterliegen. Während für n = 1 die Geschwindigkeit der Strukturisomerisierung die der Automerisierung übertrifft, kehrt sich dieses Verhältnis für n = 2 um. [12b, 13] Die Umlagerungen von 6 und 8 wurden mit einem Reaktionsverlauf unter Beteiligung nicht - äquilibrierter Di - radikale von Typ 10 bzw. 11 interpretiert, deren Verhalten offenbar durch konformative Einflüsse modifiziert wird. [12b, 13]

10

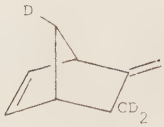
11

Erst bei wesentlich höheren Temperaturen unterliegen 7 und 9 einer degenerierten Methylencycloalken - Umlagerung (7-8,8-$d_2$ ⇌ 7-6,6-$d_2$; 9-9,9-$d_2$ ⇌ 9-8,8-$d_2$). [12a, 13] Die Reaktion ist bei 7 einer ( 4 + 2 ) - Cycloreversion zu Cyclopentadien und Allen energetisch vorgelagert. [12a] Bei 9 dominiert der Retro - Diels - Alder - Zerfall zu Ethen und 5 - Methyl - en - 1,3 - cyclohexadien. [13]

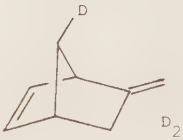
Bei noch höheren Temperaturen (> 300° C) gelang es mit Hilfe eines stereo - spezifisch C-7 - deuterierten Edukts von 7 einen weiteren entarteten Prozeß in diesem System nachzuweisen. [15] Nach bereits erfolgter Gleich - gewichtseinstellung zwischen C-6 und C-8 in 7 erfolgt eine Epimerisier- ung von C-7, (7-7s, (6,8) - $d_3$ ⇌ 7-7a, (6,8) - $d_3$).




7-7s,8,8-$d_3$

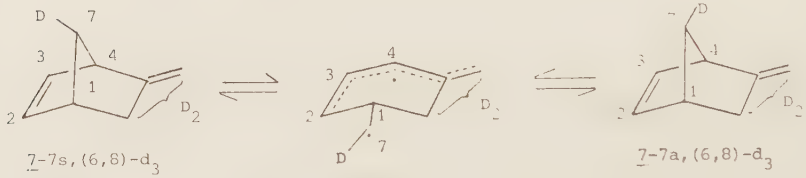



7-7s,6,6-$d_3$




7-7a(6,8)-$d_3$

Die beobachtete Epimerisierung von C-7 wurde über ein Diradikal 12 - $d_3$ erklärt, das durch Homolyse der C-4 - C-7 - Bindung in 7 generiert werden kann. Rotation um die C-1 - C-7 - Bindung im Diradikal 12 - $d_3$ führt nach Recyclisierung zwischen C-7 und C-4 zum diastereomeren Produkt 7-7a, (6,8) - $d_3$.[15]

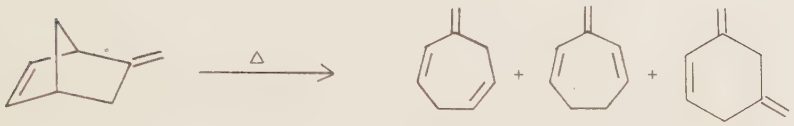



7-7s,(6,8)-$d_3$ 12-$d_3$ 7-7a,(6,8)-$d_3$

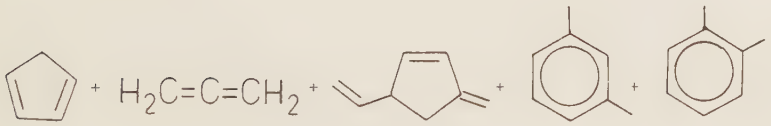
In einem Diradikal 12 sollte jedoch alternativ eine Recyclisierung zwischen C-7 und C-2 möglich sein, die zum bisher unbekannten 4-Methylenbicyclo - [4.1.0]hept-2-en ( 13 ) führen sollte.

12 13

Hinweise auf eine mögliche Beteiligung von 13 ergaben sich aus dem Ver - such, die Zerfallskinetik von 7 zu bestimmen. Eine zeitliche Abnahme der Zerfallsgeschwindigkeit von 7 deutete auf ein reversibel gebildetes Produkt hin. [15] Ein potentieller Kandidat hierfür sollte 13 sein. Weitere Anhalts - punkte für eine mögliche Beteiligung von 13 können aus der Bildung der Methylencycloheptadiene 14 und 15 abgeleitet werden, die als Produkte einer frühen, groben Strömungspyrolyse von 7 isoliert wurden. [16]

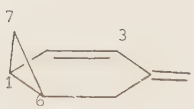



7 15 14 17

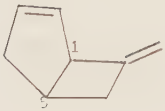



16

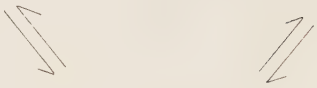
Für die Bildung von 15 aus 13 muß sowohl eine 1,5 - Homodienylwasserstoff - verschiebung [17] als auch eine Beteiligung eines durch Pentadienylresonanz stabilisierten Diradikals 18 in Betracht gezogen werden. 18 könnte durch Homolyse der C-1 - C-6 - Bindung in 13 generiert werden und nach Wasserstoff - verschiebung zu den Methylcycloheptadienen 15 und 19 führen. Außer zu 13 sollte ein Diradikal 18 alternativ zu 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept - 2-en ( 20 ) cyclisieren können. Andererseits sollte ein Diradikal 18 jedoch auch durch Bruch der C-1 - C-5 - Bindung in dem zu 6 doppelbindungs - isomeren [3.2.0] - System 20 erhalten werden und über diesen Weg zu 13 führen können.



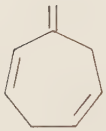

13



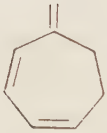

20



18



15



19

Für ein weiteres Verständnis der Potentialenergiehyperfläche der $C_8H_{10}$ - Isomere 6 und 7, eine eventuelle Einordnung der Isomere 13 und 20 in diese Hyperfläche sowie des Bildungsweges der Siebenringprodukte aus 7 ist eine genauere Kenntnis der Umlagerungen der bisher unbekannten Kohlenwasser - stoffe 13 und 20 unerläßlich. In dieser Arbeit berichten wir daher über die Synthese und das thermische Verhalten der gespannten Methylenbicycloheptene 13 und 20.

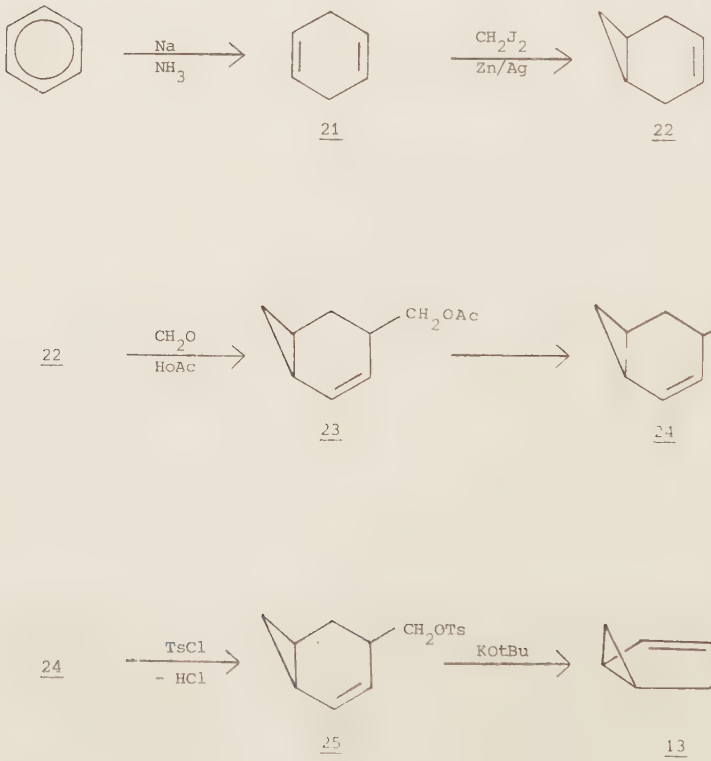
Mit Hilfe eines optisch aktiven Edukts von 20 war zu klären, inwieweit ein hieraus gebildetes Diradikal 18 äquilibriert ist. Im Vergleich zu 20 war zu überprüfen, ob auch in 6 neben der bereits nachgewiesenen entarteten Umlagerung und Strukturisomerisierung zu 7 ein Bruch der zentralen C-1 - C-5 - Bindung stattfindet. Ausschluß oder Nachweis dieses Bindungsbruches erfordert ebenfalls ein enantiomer - angereichertes Startmaterial 6.

## 2. Synthesen

### 2.1. Synthese von 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 )

Zur Synthese von 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) bieten sich unter anderem vor allem drei erfolgversprechende Darstellungsmöglichkeiten an, von denen die erste Synthesesequenz in Schema 2 dargestellt ist.

Schema 2:



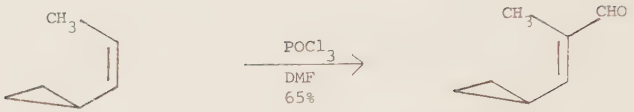
Ausgangspunkt der Synthese von 13 nach diesem Weg ist Norcar-3-en ( 22 ), das leicht durch Birch-Reduktion [18] von Benzol und nachfolgende Cyclo - propanierung [19] des 1,4-Cyclohexadiens ( 21 ) zugänglich ist. 22 sollte im Sinne einer Prins-Reaktion durch Umsetzung mit Paraformaldehyd und Eisessig unter Doppelbindungsverschiebung zum Acetat 23 führen. Eine solche Annahme beruht auf dem Befund, daß sich $\Delta^3$-Caren ( 26 ) mit dieser Methode erfolg - reich zur entsprechenden Trimethyl-Verbindung 27 umsetzen ließ. [20]

26 27

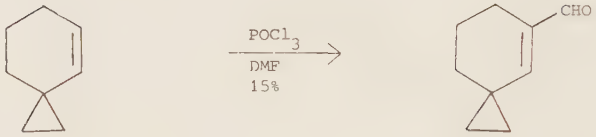
Die Transformation der exocyclischen Methylengruppe von 23 in die exo-Methylengruppe von 13 sollte ohne große Probleme möglich sein. Reduktion von 23 mit Lithiumaluminiumhydrid sollte den Alkohol 24 ergeben, der über das Tosylat 25 und dessen Dehydrotosylierung mit Kalium-tert.-butanolat zum gewünschten Kohlenwasserstoff 13 führen sollte.

Das 1,4-Cyclohexadien ( 21 ) wurde mit 54% iger Ausbeute durch Birch-Re - duktion [18] aus Benzol erhalten und konnte durch eine modifizierte Cyclo - propanierung nach Conia [19] mit Methylenjodid/Zink-Silber mit ca. 61% iger Ausbeute in 22 überführt werden. Auch unter modifizierten Reaktionsbeding - ungen gelang es jedoch nicht, 22 mit Paraformaldehyd/Eisessig analog 26 zu 23 umzusetzen.

Aus der Literatur ist bekannt, daß sich auch aliphatische Doppelbindungen nach Vilsmeier mit DMF/$POCl_3$ formylieren lassen. Beispielsweise wurden die Cyclopropan-substituierten Alkene 28 und 29 erfolgreich in 30 bzw. 31 überführt. [21]




28 30

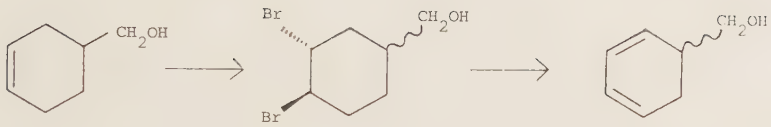



29 31

Unser Versuch, das synthetisierte Norcar-3-en ( 22 ) zu formylieren, war jedoch erfolglos. An dieser Stelle verzichteten wir daher auf weitere Syntheseversuche von 13 über 22.

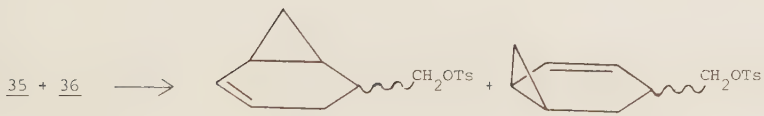
Alternativ sollte 13 jedoch über den in Schema 3 dargestellten, vielstufigen Weg, ausgehend von 5-Hydroxy-methyl-1,3-cyclohexadien ( 32 ) erhalten werden können.

Schema 3:

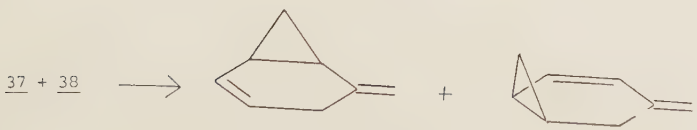



33 34 32

35 36




37 38

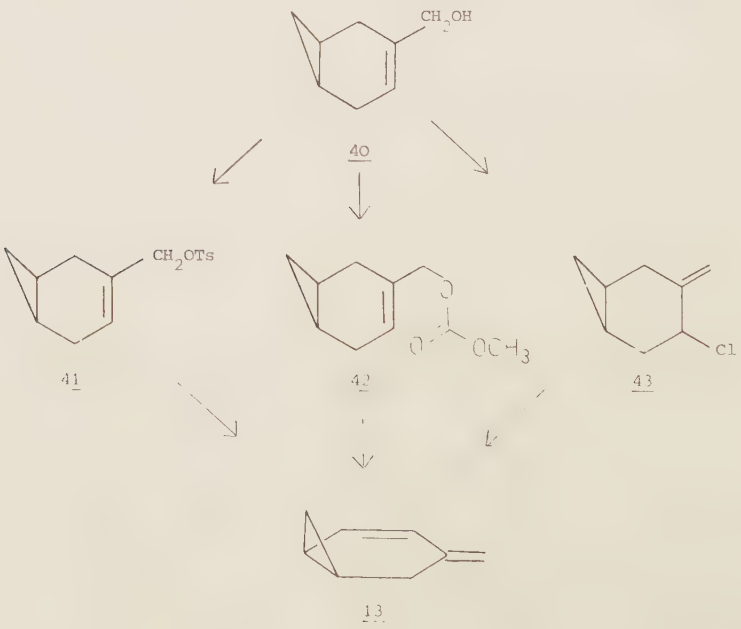



39 13

Der Dienalkohol 32 sollte nach Paquette [22] durch Bromierung und nach - folgende Dehydrobromierung von 33 über 34 in guten Ausbeuten erhalten werden können. Monocyclopropynierung von 32 nach Conia [19] sollte jedoch zu einem Produktgemisch von 35 und 36 führen, in dem auf Grund des dirigieren - den Einflusses der Alkoholgruppe [23] 35 möglicherweise überwiegt. Das Gemisch der Alkohole 35 und 36 sollte über die Tosylate 37 und 38 und deren Dehydro- tosylierung zu den Kohlenwasserstoffen 13 und 39 führen. Ein eventuell un - günstiges Isomerengemisch 35/36 aus der Monocyclopropanierung und damit ein Überwiegen des nicht gewünschten Kohlenwasserstoffs 39, sowie sicherlich nicht einfache Trennprobleme auf der letzten Stufe, ließ uns diesen Syn - theseweg als wenig günstig erscheinen.

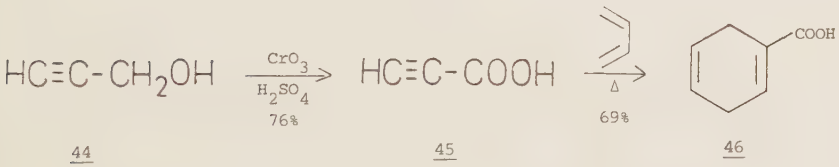
Im Vergleich zu der gerade diskutierten Synthese erschien daher ein Syn - theseweg mehr Erfolg zu versprechen, der sich des bicyclischen Alkohols 40 als zentraler Zwischenverbindung bedient. Von 40 ausgehend bieten sich mehrere Möglichkeiten an, um 13 zu erhalten. Drei davon sind in Schema 4 skizziert.

Schema 4:

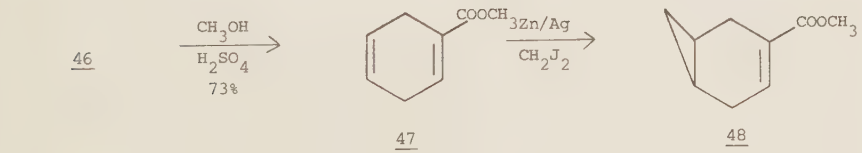


Die erste Möglichkeit besteht darin, daß man das bicyclische Tosylat 41 herstellt und mit entsprechenden Basen ( DBU, DBN ) eine 1,4-Dehydro - tosylierung durchführt. Als Alternative für die erforderliche 1,4-Elimi - nierung bietet sich der Diester 42 an, der vom Alkohol 40 mit Methylchloro - format in Pyridin leicht zugänglich sein sollte. vgl. [24] 13 sollte aus dem Diester 42 durch eine Strömungspyrolyse erhalten werden können. Die dritte Möglichkeit wäre, den Alkohol 40 unter Umlagerungsbedingungen [25] in das Halogenid 43 zu überführen. Der Kohlenwasserstoff 13 sollte dann durch 1,2-Dehydrohalogenierung erhalten werden können. Die Synthese des bisher unbekannten Alkohols 40 verlief über die in Schema 5 gezeigten Stufen.

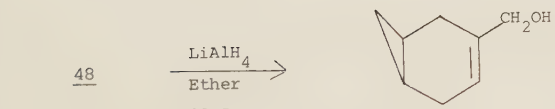
Schema 5:




44 45 46




47 48



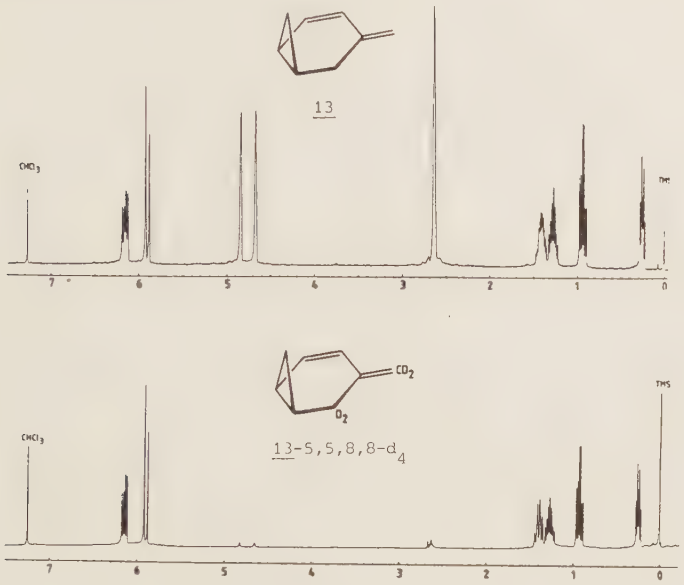

40

Nach Oxidation [26] von Propargylalkohol ( 44 ) zu Propiolsäure ( 45 ) ergab die Diels-Alder-Addition [24, 27] von 1,3-Butadien an 45 die Säure 46. Veresterung [27] von 46 mit trockenem Methanol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure führte zum 1,4-Cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester ( 47 ). Die Estergruppe sollte durch ihren elektronenziehenden Effekt einen Angriff des Simmon´s-Smiths-Reagenz auf die substituierte Doppelbindung von 47 erheblich erschweren. Wie erwartet, erhielt man im nächsten Reaktionsschritt das monocyclopropanierte Produkt 48, das einer Addition von Methylen an die nicht substituierte Doppelbindung entspricht. Der bicyclische Ester 48 wurde mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether zum gewünschten 3-Hydroxymethyl - bicyclo[4.1.0]hept-3-en ( 40 ) reduziert.

Um den Kohlenwasserstoff 13 über den Weg 40 → 41 → 13 herzustellen, wurde zunächst das Tosylat 41 von 40 in trockenem Benzol mit Natriumhydrid und p-Toluolsulfonsäurechlorid hergestellt. Man erhielt in geringer Ausbeute das bicyclische Tosylat 41, das ohne Reinigung von nicht umgesetztem p-Toluol - sulfonsäurechlorid zur Eliminierung eingesetzt wurde. Die Eliminierung [28] mit Kalium-tert.-butanolat ergab jedoch statt des gewünschten Kohlenwasser - stoffes 13 ein Produktgemisch, das mittels Retentionszeitenvergleich ( AGC ) und durch sein $^{1}$H-NMR-Spektrum als 1-Methylcycloheptatrien ( 79 ) und m-Xylol charakterisiert wurde.

Da für die 1,4-Eliminierung im Methylcarbonat 42 ein Analogiebeispiel be - kannt ist, [24] schlugen wir anschließend den Weg 40 → 42 → 13 ein, auf dem sich die gewünschte Verbindung 13 mit Erfolg herstellen ließ. Dazu wurde der bi - cyclische Alkohol 40 zunächst mit Chlorameisensäuremethylester in Pyridin in 88%iger Ausbeute in den bicyclischen Diester 42 überführt. Der Diester wurde nach einer Reihe von Vorversuchen am günstigsten bei 525° C im Vakuum bei ca. $10^{-3}$ mbar pyrolysiert. Man erhielt zwei Hauptprodukte, die nach dem analytischen Gaschromatogramm im Verhältnis 1 : 6 vorlagen und präpara - tiv gaschromatographisch getrennt wurden. Das erste Produkt wurde auf Grund seines $^{1}$H-NMR-Spektrums als 5-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 ) identi - fiziert. Das zweite Produkt erwies sich auf Grund seiner Spektren und der korrekten Elementaranlyse als der gewünschte Kohlenwasserstoff 4-Methylenbicyclo-[4.1.0]hept-2-en ( 13 ).

Abb. 1: $^1$H-NMR-Spektren von 13 und 13 - 5,5,8,8 - $d_4$ (250 MHz, $CDCl_3$, TMS)




Tab. 1: $^1$H-NMR-(250 MHz)-spektroskopische Daten von 13-5,5,8,8-$d_4$

| δ/ppm | 1-H | 2-H | 3-H | 5-H | 6-H | 7s-H | 7a-H |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-H | tdd<br>1,27 | d<br>4,84 Hz | | | | | |
| 2-H | d<br>5,16 Hz | dd<br>6,15 | d<br>9,84 Hz | | | | |
| 3-H | | d<br>9,84 Hz | d<br>5,91 | | | | |
| 5-H | | | | - | | | |
| 6-H | t<br>~7,90 Hz | | | | td<br>1,39 | d<br>6,1 | t<br>~7,90 Hz |
| 7s-H | t<br>~3,87 Hz | | | | d<br>~6,0 | dt<br>0,26 | t<br>-3,87 Hz |
| 7a-H | t<br>~8,23 Hz | | | | t<br>~8,23 Hz | d<br>-3,87 | td<br>0,94 |

Der Strukturbeweis von 13 stützt sich u.a. auf sein $^1$H-NMR-Spektrum und das seines tetradeuterierten Derivats 13 - 5,5,8,8 - $d_4$, dessen Herkunft unten beschrieben wird ( Abb. 1 und Tab. 1 ). Im Tieffeldbereich findet man die olfinischen Protonen an C-2 und C-3 von 13 als ein ABX - System mit dem Brückenkopfproton 1-H als X. Die Resonanz von 2-H erscheint bei 6,15 ppm als ein dublettiertes Dublett mit $^3J_{2,3}$= 9,9 Hz und $^3J_{2,1}$= 5,3 Hz. Für das Proton an C-3 findet man das zugehörige Dublett ( $^3J_{3,2}$= 9,9 Hz ) bei 5,91 ppm. Es folgen bei 4,85 sowie 4,67 ppm zwei durch Feinkoppelungen verbreiterte Pseudosinguletts, die jeweils einem Proton entsprechen. Sie weisen auf die exocyclische Natur einer Doppelbindung hin und sind den olefinischen Protonen der exocyclischen Methylengruppe ( $8_E$-H;$8_Z$-H ) zuzuordnen. Die zwei C-5-Protonen geben Anlaß zu einem breiten Singulett bei δ = 2,64 ppm. Die Brückenkopfprotonen an C-6 und C-1 ergeben jeweils zwei Multipletts bei δ = 1,41 und 1,28 ppm. Im Hochfeldbereich findet man ein dublettiertes Triplett bei δ = 0,94 ppm und ein triplettiertes Triplett bei δ = 0,26 ppm, die je einem Wasserstoff entsprechen und in Einklang mit dem erwarteten Anisotropieeffekt des ungesättigten Sechsrings dem $7_x$-H und $7_n$-H zuzuordnen sind. Für die geminale Kopplungskonstante der Cyclopropanmethylenprotonen [29] findet man $J_{7a,7s}$ = - 3,8 Hz. Die cis-Kopplung von 7a-H zu 1-H und 6-H beträgt ca. 6 Hz. ( Eine Zusammenfassung der $^1$H-NMR-Daten von 13 - 5,5,8,8 - $d_4$ findet man in Tab. 1 ).

Im $^{13}$C-NMR-Spektrum von 13 findet man die erwarteten acht Signale mit der richtigen Multiplizität im "off-resonance"-Spektrum. Das Singulett bei 139,5 ppm entspricht C-4. Im olefinischen Bereich findet man zwei Dubletts bei 132,0 und 124,9 ppm, die C-2 und C-3 zuzuordnen sind. Für das exocyclische Methylen-C-Atom C-8 ergibt sich bei 112,1 ppm ein Triplett. Zwei weitere Tripletts bei 27,8 und 16,4 ppm entsprechen C-5 und C-7. C-1 und C-6 ergeben zwei Dubletts bei 13,6 und 10,7 ppm.

Auch das IR-Spektrum der Verbindung 13 ist mit der Struktur übereinstimmend. Die exocyclische $CH_2$-Gruppe wird im IR-Spektrum von 13 durch Banden bei 3075, 1630 und 878 $cm^{-1}$ angezeigt. Das IR-Spektrum des Produkts enthält wie die der Vorstufen bei 3015 $cm^{-1}$ eine Bande, die möglicherweise der Cyclopropanmethylengruppe zuzuordnen ist. Eine Bande bei 1595 $cm^{-1}$ kann der Valenzschwingung der endocyclischen C=C-Doppelbindung zugerechnet werden.

Ein weiterer Strukturhinweis ergibt sich aus dem UV-Spektrum von 13, dessen Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max}$= 247 nm ( ε = 12600 ) mit dem einer trans-Butadien-Teilstruktur, verlängert um einen konjugierten Dreiring, vereinbar ist. Anhaltspunkte für einen Vergleich ergeben sich aus den Absorptionsmaxima von 49 bis 54, die in der folgenden Tabelle angegeben sind.

Tab. 2: UV-Daten von 13 und Referenzsubstanzen

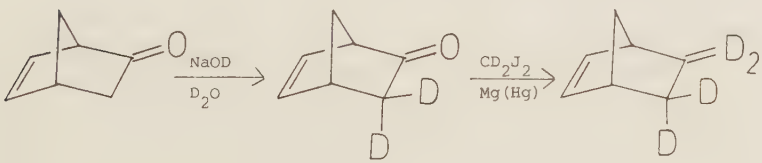
| Verbindg. | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 13 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda_{max}$ | 231 | 234 | 304 | 200 | 207,5 | 253 | 247 |
| $\varepsilon(x10^3)$ | 2,1 | 14,3 | 12,2 | 10,4 | - | - | 12,6 |
| Solv. | $c\text{-}C_6$ | $n\text{-}C_7$ | $c\text{-}C_6$ | $c\text{-}C_6$ | - | - | $c\text{-}C_6$ |
| Lit. | 30 | 31 | 13 | 32 | 33 | 34 | diese Arbeit |

Das Massenspektrum ist weniger instruktiv. Das Molekülion ( m/e = 106 ) wird unter Standartbedingungen zu 38% gebildet. Basispeak ist das Signal der Massenzahl 91.

Zusammenfassend scheint uns die Struktur des gewünschten 4-Methylenbicyclo [4.1.0]hept-2-en ( 13 ) durch seine Spektren eindeutig belegt zu sein.

2.2. Synthese von 6,6,8,8-[$^2H_4$]-5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 - 6,6,8,8 - $d_4$)

Für die mechanistische Klärung des thermischen Umlagerungsverhalten des [4.1.0]-Systems 13 und des [2.2.1]-Systems 7 war die Thermolyse geeignet markierter Edukte von erheblicher Bedeutung. Als ein relevantes Edukt - Molekül sollte daher 6,6,8,8[$^2H_4$]-5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 - 6,6,8,8 - $d_4$ ) dargestellt werden.
Dieses Syntheseziel resultierte aus dem Befund, daß die Blitzthermolyse von 7 und 13 zu einem qualitativ ähnlichen Produktspektrum führt ( s. a. Kap. 3.2., S. 38 ), in dem insbesondere die Herkunft von 6-Methylencyclo - hepta-1,4-dien ( 15 ) einer genaueren Analyse bedurfte.




55 55-3,3-$d_2$ 7-6,6,8,8-$d_4$

Die Synthese von 7 - 6,6,8,8 - $d_4$ erfolgte über das in α-Position di - deuterierte zugehörige Keton 55 - 3,3 - $d_2$, da in der Literatur [35a] bekannt ist, daß Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (55) sich durch alkalischen Wasserstoff-Deuterium-Austausch in Dioxan/$D_2O$ in sein α-Dideuterio-Iso - topomeres 55 - 3,3 - $d_2$ überführen läßt. Im Gegensatz zum Bicyclo[3.2.0] - hept-2-en-6-on ( 57 ) findet unter diesen Bedingungen in 55 kein Austausch des α-Carbonylbrückenkopfprotons statt. [35b, 11b, 12b]

Das bicyclische Keton 55 wurde nach der Methode von Krieger [36] und Freemann [37] hergestellt.

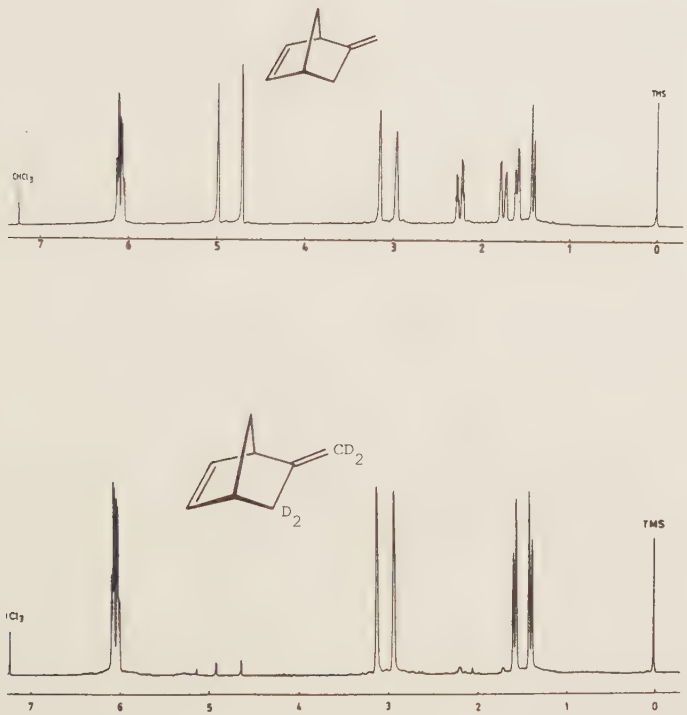
56 58 55

Diels-Alder-Addition von 2-Chloracrylnitril an Cyclopentadien und anschliessende Verseifung des 2-Chlorbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonitril ( 58 ) ergibt das gewünschte Keton 55.

Der Wasserstoff/Deuterium-Austausch in 55 wurde qualitativ IR-spektroskopisch und quantitativ massenspektroskopisch verfolgt. Nach Bis-Grignard-Reaktion mit $^2H_2$-Methylenjodid und Magnesiumamalgam [38] erhielt man das tetradeuterierte Olefin 7 - 6,6,8,8 - $d_4$ mit einem massenspektroskopisch bestimmten Wert von 3,86 g-Atom-D/mol.

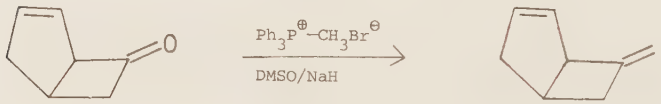
Der spezifische Deuteriumeinbau wird durch die in Abb. 2 wiedergegebenen $^1$H-NMR-Spektren von 7 und 7 - 6,6,8,8 - $d_4$ demonstriert. Die Abwesenheit der exo-Methylenprotonen in 7 - 6,6,8,8 - $d_4$ ergibt sich eindeutig aus dem Fehlen der im undeuterierten Olefin 7 auftretenden Signale bei δ = 4,72 und 5,00 ppm; weiterhin beweist die Abwesenheit des AB-Systems für $6_n$-H und $6_x$-H im Hochfeldbereich um δ = 2 ppm die Deuterium-Markierung an der C-6 - Position von 7 - 6,6,8,8 - $d_4$.

Abb.2: $^{1}$H-NMR-Spektren ( 250 MHz, $CDCl_3$, TMS ) von 7 und 7 - 6,6,8,8 - $d_4$



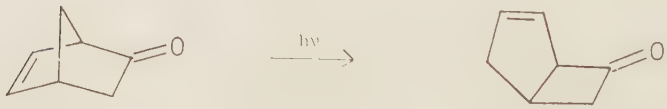
## 2.3. Synthese von 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 )

Produkt einer alternativen Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung von 13 sollte 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 ) sein. Zur Klärung des thermischen Verhaltens von 20 sowie seiner Stellung auf der Energiehyper - fläche zugehöriger $C_8H_{10}$-Isomere wird im Folgenden zunächst eine Synthese des bisher unbekannten Kohlenwasserstoffes [39] beschrieben.
Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on ( 59 ) spielt die Schlüsselrolle in der Dar - stellung von 20. Das Keton 59 sollte durch Wittig-Olefinierung leicht in das Olefin 20 überführbar sein.




59 20

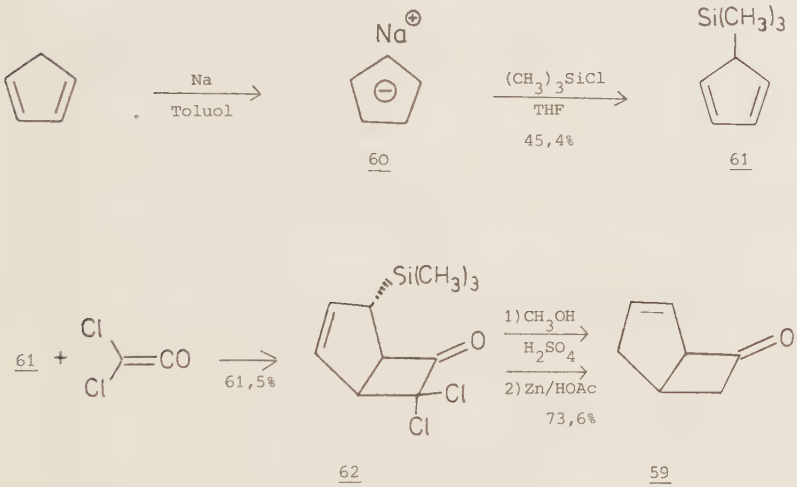
Von den möglichen Synthesewegen zur Darstellung von 59 sind in der Litera - tur einige bekannt. So wurde das Keton 55 von Schuster und Mitarbeitern [40] durch Photolyse in Ether in das Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on ( 59 ) um - gewandelt.




55 59

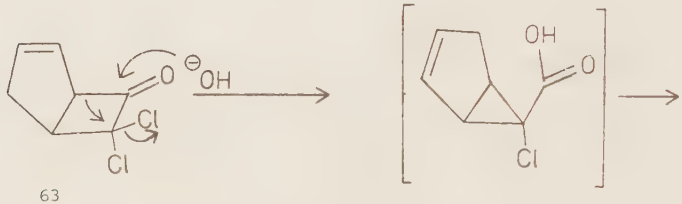
Trotz Optimierens verlief die Photolyse von 55 unvollständig und allgemein mit geringer Ausbeute. [41] Größeren Erfolg versprach eine jüngst von Flemming [42] beschriebene Methode zur Darstellung von 59. Diese Ketonsynthese beinhaltet die im Folgenden wiedergegebenen Reaktionsschritte ( Schema 6 ).

Schema 6:

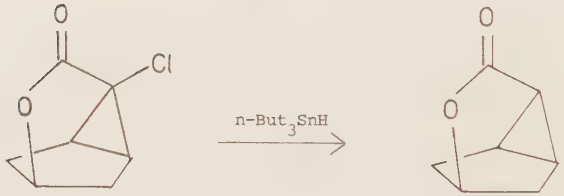



Natriumcyclopentadienid 60 wurde in Toluol generiert und in THF mit Tri - methylchlorsilan umgesetzt. Man erhielt in 45% iger Ausbeute das gewünschte 5-Trimethylsilylcyclopentadien ( 61 ), das mit seinen 1- bzw. 2- Isomere im Gleichgewicht vorlag.(Isomerenverhältnis: 5- : 1- : 2- = 82 : 15 : 3 ). [43] Daneben entstand auch 16% Bis-( trimethylsilyl )-cyclopentadien. Die Addition von Dichlorketen an 5-Trimethylsilylcyclopentadien ( 61 ) ergab in 61% iger Ausbeute das Cycloaddukt 62. Nachfolgende Desilylierung mit einem Schwefel - säure/Methanol-Gemisch führte unter Isomerisierung zu 6,6-Dichlorbicyclo [3.2.0]hept-2-en-7-on ( 63 ), das mit aktiviertem Zink in Eisessig zu 59 dechloriert wurde. In manchen Fällen konnte als Nebenprodukt der Desily - lierung von 62 in Abhängigkeit der Aufarbeitung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung in wechselnder Ausbeute ( 9,5 - 55% d. Th. ) ein Feststoff isoliert werden, dem die Struktur eines tricyclischen Lactons zugeordnet wurde ( Analyse, MS, IR, $^{1}$H-NMR u. $^{13}$C-NMR ). Dechlorierung von 64 mit Tri-n-

butylzinnhydrid führte zum Lacton 65, das Sustmann [44] auf einem anderen Weg erhalten hatte. Die Verbindung 64 könnte durch eine Favorski-analoge Ring - verengung und anschließende Lactonbildung entstanden sein.




63




64 65

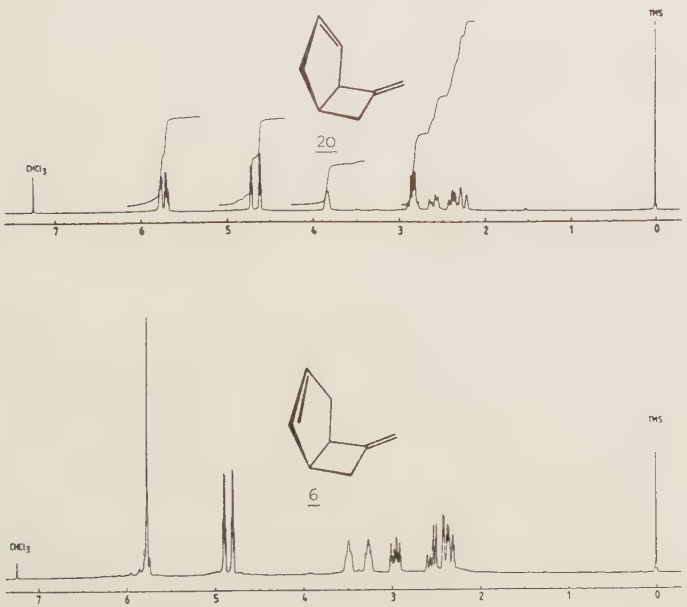
Das nach Reaktionsschema 6 generierte Endprodukt enthielt zu 94% das ge - wünschte Keton 59; die restlichen ca. 6% entsprachen dem isomeren Keton, Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on ( 59 ). IR- und $^1$H-NMR-Spektren von 59 stimmten mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.[45] Die an - schließende Wittig-Olefinierung [46] des oben erhaltenen Keton-Gemisches mit Triphenylphosphoniumbromid nach der Corey-Variante [47] in Dimethylsulfoxid mit Natriumhydrid lieferte in 73,6% iger Ausbeute das 7-Methylenbicyclo [3,2,0]hept-2-en ( 20 ), das präparativ gaschromatographisch abgetrennt wurde.

Im 250 MHz-$^1$H-NMR-Spektrum stellte man jedoch fest, daß 20 mit ca. 5% des isomeren 6-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 6 ) verunreinigt war. Beide Isomere zeigten auf verschiedenen analytischen Gaschromatographiesäulen ( CW, PPG, OV, DC, Marlophen ) die gleichen Retentionszeiten. Nur auf einer 102 m 1,2,3-Triscyanoethoxypropan-Kapillarsäule bei 0° C (Säulen-Tempera - tur) ließen sich die Olefine 6 und 20 bis auf die Grundlinie getrennt be -

obachten.

Zur Trennung der Isomere 6 und 20 wurde der Befund genutzt, daß die thermische Strukturisomerisierung von 6 zu 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 ) schneller verläuft als die thermische Umlagerung von 20 zu 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) ( vgl. Kap. 2.4. ). Die Thermolyseprodukte 7 und 13 ließen sich von nicht thermolysiertem 20 präparativ gaschromatographisch gut abtrennen. So wurde das angestrebte Olefin 20 für kinetische Messungen zu über 99,8% rein erhalten.
Der Strukturbeweis von 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 ) stützt sich auf eine korrekte Elementaranalyse und seine spektralen Daten. Das IR-Spektrum läßt anhand der C-H - Schwingungen bei 3060 $cm^{-1}$ die Anwesenheit von Doppelbindungen erkennen. Zwei intensive Banden bei 1670 und 880 $cm^{-1}$ deuten auf eine exocyclische Doppelbindung an einem Vierring hin. Das $^1$H-NMR-Spektrum von 20 ist sehr informativ, wenn man es seinem Struktur - Isomer 6 gegenüberstellt.

Abb. 3: $^1$H-NMR-Spektren von 20 und 6 (250 MHz, $CDCl_3$, TMS)



Die olefinischen Protonen von 20 an C-2 und C-3 treten wegen größerer Nähe zu den Protonen der exocyclischen Doppelbindung als getrennte Signale auf ( 2-H: δ = 5,77 ppm; 3-H: δ = 5,70 ppm); die olefinischen Protonen von 6 ergeben ein enges AB-System bei δ = 5,78 ppm. Das Brückenkopfproton von 20 an C-1, unterscheidet sich eindeutig von den Brückenkofprotonen von 6 an C-1 und C-5; es erscheint wegen seiner bisallylischen Stellung bei tieferem Feld ( δ = 3,88 ppm ) als die Brückenkopfprotonen von 6, die im allylischen Be - reich bei δ = 3,28 und 3,51 ppm zu beobachten sind.
Im PFT-$^{13}$C-NMR-Spektrum von 20 beobachtet man die erwarteten acht Signale mit der richtigen Multiplizität im "off-resonance"-Spektrum (s. Exp. Teil) .

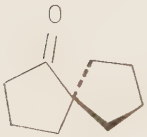
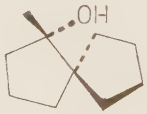
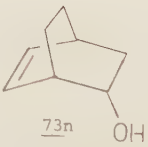
## 2.4. Darstellung von 8,8-[$^2H_2$]-7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 - 8,8 - $d_2$ )

Zum Ausschluß einer konkurrierenden entarteten Methylencyclobutan-Umlagerung von 20 war die Synthese eines markierten Derivates erforderlich.
Analog zur Darstellung von 7 - 6,6,8,8 - $d_4$ ( s. Kap. 2.2. ) erhielten wir die spezifisch Deuterium-markierte Verbindung 8,8-[$^2H_2$]-7-Methylen - bicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 - 8,8 - $d_2$ ) in 23% iger Ausbeute ( nach PGC - Abtrennung ) ohne Deuterium "scrambling" durch Bis-Grignard-Reaktion von [$^2H_2$]-Methylenjodid mit Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on ( 59 ) in Gegenwart von Magnesiumamalgam.
Massenspektroskopisch wies 20 - 8,8 - $d_2$ einen Deuteriumgehalt von minimal 1,78 g-Atom D/mol auf. Die massenspektropische Deuteriumgehaltsbestimmung wurde jedoch durch Austauschphänomene im Spektrometer kompliziert. Auf Grund der Integration seines $^1$H-NMR-Spektrums ergab sich ein Deuteriumgehalt von mindestens 1,90 g-Atom D/mol ( vgl. Abb. 6, S. 44a )
Das IR-Spektrum von 20 - 8,8 - $d_2$ zeigte unter anderem im Vergleich zu 20 zwei zusätzliche Banden bei 2305 und 2212 $cm^{-1}$ für C-D-Schwingungen.
Der spezifische Deuterium-Einbau in 20 - 8,8 - $d_2$ ist auch aus dem Vergleich der $^1$H-NMR-Spektren von undeuterierten 20 und 20 - 8,8 -$d_2$ ersichtlich ( Abb. 3 ) Das Fehlen vonResonanzsignalen für die exo-Methylenprotonen im $^1$H-NMR-Spektrum von 20 - 8,8 - $d_2$ bei $\delta$ = 4,65 und 4,75 ppm weist ein - deutig auf den Deuterium-Einbau in der C-8 - Position hin.

## 2.5. Synthese von (-)-7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( (-) - 20 )

Inwieweit die thermische Strukturisomerisierung von 7-Methylen[3.2.0]hept-2-en ( 20 ) von einer Enantiomerisierung des Substrats begleitet ist, kann nur an optisch aktivem Edukt 20 überprüft werden. Aus diesem Grunde mußte optisch aktives 20 dargestellt werden.
Zur asymmetrischen Synthese einer Verbindung sind in der letzten Zeit eine Vielzahl von Methoden entwickelt worden. [48] Für die Synthese eines enantio - mer-angereicherten 20 bieten sich ebenfalls eine Reihe von Verfahren an, beispielsweise eine asymetrische Hydroborierung von 20 nach H.C. Brown. [49]
Da diese Methode der Enantiomeranreicherung hinsichtlich der optischen In - duktion zu recht variablen Ergebnissen führt und eine Bestimmung der enantiomeren Reinheit des nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffes nicht auf einfache Weise gestattet, sollte optisch aktives 20 besser über ein optisch aktives Keton 59 mit bekannter enantiomerer Reinheit gewonnen werden.

Asymmetrische Reduktionen von Ketonen sind in der Literatur mehrfach beschrieben. [50] In manchen Fällen wurden Mikroorganismen zur enzymatischen Reduktion genutzt. [51] Auch bicyclische Ketone sind so zu Alkoholen mit teilweise hoher Induktion reduziert worden. Beispiele sind hierfür die folgenden Reaktionen:

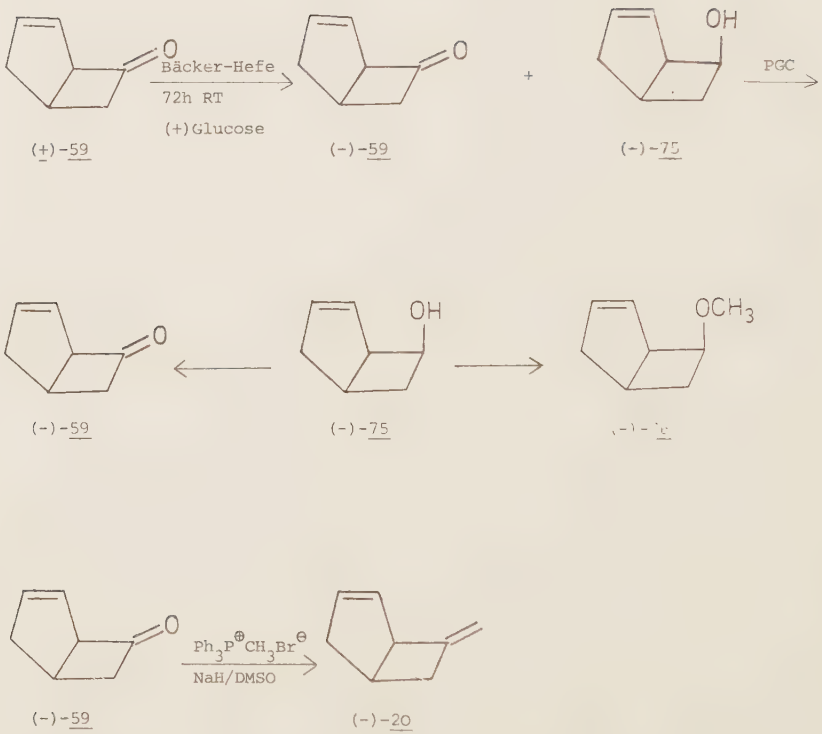
| Keton | Mikroorganismus | Produkt | Lit. |
|---|---|---|---|
|  (±)-67 | Curvularia lunata |  68, 100% ee | 54a |
| (±)-69 | C. lunata | 69, 67% ee; 70n, 7% ee | 52 |
| (±)-71 | Rhodotorula Rubra | 72, 26% ee;  73n, 8,4% ee; 73x, 7,4% ee | 52 |

Auch Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on ( 59 ) ist bereits von Newton und Mit - arbeitern [55] mit Bäcker - Hefe enzymatisch mit hoher Induktion ( ca. 90% ee ) zum (+)-(1S, 5R, 6S)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-endo-ol [(+)-74n] reduziert worden. Analog reduzierten wir 59. Unsere Behandlung von (±)-59 mit frischer Bäcker - Hefe in Gegenwart von (+)-Glucose, Riboflavin und Hefe - Extrakt bei Raumtemperatur ergab nach 72h ca. 67% Reduktion zu zwei optisch aktiven Alkoholen, die auf Grund ihrer Spektren und durch Vergleich mit den durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von (±)-59 erhaltenen authentischen Proben als Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-endo-ol [(-)-75n] und -7-exo-ol ( 75x ) identifiziert wurden. Der endo-Alkohol (-)-75n besaß eine spezifische Dreh - ung [+] von $[\alpha]_D^{25} = -12{,}75^\circ$ ($CHCl_3$; c = 3,070 ). Die optische Drehung des exo-Alkohols konnte wegen der geringen Ausbeute an 75x nicht gemessen werden. Reisoliertes Keton 59 erwies sich ebenfalls als optisch aktiv: $[\alpha]_D^{25} = -57{,}62^\circ$ ($CHCl_3$; c = 3,406 ). Die Bestimmung der optischen Ausbeute von (-)-75n und des reisolierten Ketons (-)-59 wurde zunächst gaschromatographisch über Diastereomere versucht. Die Diastereomeren aus (±)-75n und optisch aktivem (-)-2-Acetoxypropionylchlorid [57] bzw. N-Trifluoracetyl-(S)-propyl - chlorid [58] konnten jedoch in unseren Händen auf verschiedenen Glaskapillar - Säulen gaschromatographisch nicht getrennt werden. Die enantiomere Reinheit des endo-Alkohols (-)-75n konnte $^1$H-NMR-spektroskopisch mit Hilfe eines optisch aktiven Verschiebungsreagenzes ( Tris-3-(heptafluorpropylhydroxy-methylen-D-camphorato)europium) [59] ermittelt werden. Hierzu wurden (±)-75n und (-)-75n zunächst mit Natriumhydrid/Methyljodid in die zugehörigen Methylether überführt. Mit dem Verschiebungsreagenz wurde eine Grundlinien - aufspaltung der enantiotopen Methoxy-Signale von $\Delta\delta$ = 12 Hz erreicht. Die Integration der Signale ergab für den Methylether (-)-76n eine enantio - mere Reinheit von 8,6%, die dann der des endo-Alkohols (-)-75n, $[\alpha]_D^{25} = -12{,}75^\circ$, entsprechen sollte. Reoxidation dieses Alkohols mit TFA/DMSO/$Et_3N$ ergab ein optisch aktives Keton (-)-59, $[\alpha]_D^{25} = -42{,}76^\circ$ ( 8,6% ee ). Demnach entspricht dem aus der Hefe-Reduktion reisolierte Keton (-)-59, $[\alpha]_D^{25} = -57{,}62^\circ$ eine optischen Reinheit von 7,3%.

---

[+] Die Einheit der spezifischen Drehwerte [α] müßte korrekt mit Grad·$cm^2$·$dag^{-1}$ (dag = Dekagramm) bezeichnet werden. [56]

Schema 7:




(±)-59 (-)-59 (-)-75

(-)-59 (-)-75

(-)-59 (-)-20

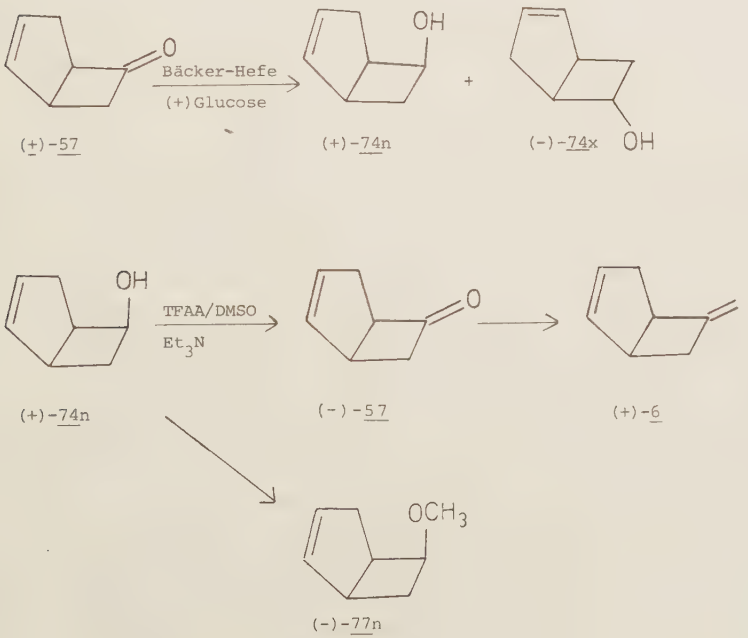
Wittig-Olefinierung nach Corey überführte (-)-59, $[\alpha]_D^{25} = -57{,}62^\circ$, in 74%iger Aubeute in optisch aktives (-)-7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(-)-20] mit einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_D^{25} = -39{,}58^\circ$. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff sollte daher ebenfalls eine enantiomere Reinheit von 7,3% besitzen.

2.6. Synthese von (+)-(1S, 5R)-6-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(+)-6]

Die thermische Strukturisomerisierung von 6-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 6 ) zu 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ist von einer langsameren Auto - merisierung begleitet. Zur Klärung mechanistischer Aspekte sollte überprüft werden, ob neben der schon bekannten Strukturisomerisierung und Auto - merisierung von 6 auch eine Enantiomerisierung stattfindet. Dies bedarf eines optisch aktiven Eduktes 6, das anlog zu der in Kap. 2.5. beschriebenen Synthese über das zugehörige optisch aktive Keton (-)-57 synthetisiert wurde.

Die Reduktion von (±)-57 nach der Methode von Newton und Mitarbeitern [55] mit frischer Bäcker - Hefe in Gegenwart von (+)-Glucose, Riboflavin und Hefe - Extrakt ergab nach 75h zwei optisch aktive Alkohole [ (+)-74n : (-)-74x = 2 : 1 ]. Das reisolierte Keton 57 ( ca. 7% ) blieb nach der Reduktion optisch inaktiv. Die zwei optisch aktiven Alkohole wurden präpara - tiv gaschromatographisch abgetrennt. Der endo-Alkohol (+)-74n besaß eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25}$ = + 68,22° ($CHCl_3$; c = 2,559 ). Die optische Drehung des exo-Alkohols (-)-74x betrug: $[\alpha]_D^{25}$ = - 101,20°($CHCl_3$; c = 2,080).

Schema 8:



Es wurden zwei Versuchreihen durchgeführt ( s. Kap. 9.5.3 A; 3 B ). Die enantiomere Reinheit des jeweils erhaltenen endo-Alkohols (+)-74n wurde analog zu Kap. 2.5. nach Überführung in die zugehörigen Methylether 77n $^1$H-NMR-spektroskopisch mit Hilfe eines optisch aktiven Verschiebungs - reagenzes ermittelt. Drehwerte und enantiomere Reinheit der nach Schema 8 erhaltenen optisch aktiven Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-Verbindungen sind für beide Versuchsreihen in Tab.: 3 aufgeführt. Reoxidation von (+)-74n mit TFA/DMSO/$Et_3N$ ergab ein optisch aktives Keton (-)-57, das anschließend nach Corey mit Methylentriphenylphosphoran in DMSO olefiniert wurde. Der aus Versuch A und B erhaltene optisch aktive Kohlenwasserstoff 6 sollte jeweils eine enatiomere Reinheit von 93,7 und 89,9% besitzen ( s. Tab. 3 ). Newton [55] gibt für (+)-74n mit $[\alpha]_D^{25}$ = 60,5° eine, auf anderem Wege bestimmte enantio - mere Reinheit von ee = 88% an. Hieraus ergibt sich für unseren Alkohol (+)-74n mit $[\alpha]_D^{25}$ = 68,22° eine enantiomere Reinheit von ee = 99%. Die von uns ermittelte enantiomere Reinheit für (+)-74n liegt ca. 5 - 10% niedriger.

Tab. 3: Spezifische Drehwerte und optische Reinheit der in Schema 8 ange - führten Verbindungen

| Verbindungen | (+)-74n | (-)-74x | (-)-77n | (-)-57 | (+)-6 |
|---|---|---|---|---|---|
| Versuch A | | | | | |
| $[\alpha]_D^{25}$ | + 68,22 | - 101,20 | - | - 61,92 | + 83,39 |
| ee [%] | 93,7 | - | 93,7 | 93,7 | 93,7 |
| Versuch B | | | | | |
| $[\alpha]_D^{25}$ | + 68,17 | - 99,78 | - 69,15 | - 59,49 | + 80,37 |
| ee [%] | 89,8 | - | 89,8 | 89,8 | 89,8 |

2.7. Synthese von (+)-(1R, 4R)-5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en [(+)-7]

Wie in Kap. 3.3. beschrieben, entsteht bei der stationären Gasphasenthermo - lyse von optisch aktivem (+)-(1S, 5R)-6-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(+)-6] das optisch aktive (+)-5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en [(+)-7]. Um zu überprüfen, ob das gebildete Produkt unter den gegebenen Thermolyse - bedingungen racemisiert, war es erforderlich, optisch aktives Olefin (+)-7 zu synthetisieren und unter gleichen Thermolysebedingungen zu untersuchen. Als Ausgangsmaterial für die Synthese von (+)-7 diente das optisch aktive Keton (+)-55, dessen Darstellung in der Literatur [60, 61] mehrfach beschrieben ist. Nakazaki und Mitarbeiter erhielten aus racemischen (±)-55 durch partielle Reduktion mit Hilfe von Curvularia lunata optisch aktives Keton (+)-55 ( $[\alpha]_D^{25}$ = 173,3°; ee = 15% ) und den entsprechenden optisch aktiven endo-Alkohol (-)-78n ( $[\alpha]_D^{25}$ = - 95,9°; ee = 54% ). Neben der Umsetzung mit Curvularia lunata wurde auch über die optische Induktion von (±)-55 mit

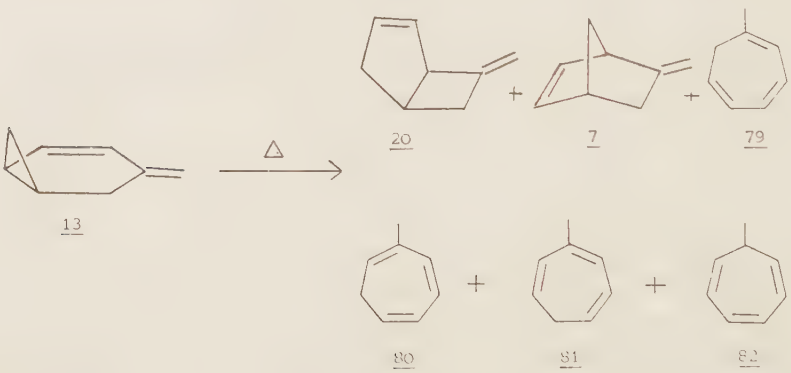
frischer Bäcker - Hefe berichtet, was zu noch geringerer optischer Ausbeute an (+)-55 führte. Wir versuchten trotzdem optisch aktives Keton (+)-55 durch partielle Reduktion mit frischer Bäcker - Hefe zu erhalten. Hierzu ließen wir (±)-55 mit frischer Bäcker - Hefe, analog zu (±)-57 und (±)-59, 70h lang fermentieren. Das hierbei reisolierte Keton 55 erwies sich mit $[\alpha]_D^{25}$ = + 571,69° als optisch aktiv. Der ebenfalls entstandene endo-Alkohol (+)-78n besaß einen Drehwert von $[\alpha]_D^{25}$ = + 25,53°.

Das so erhaltene optisch aktive Keton (+)-55 wurde mit Triphenylmethylphos - phoran in THF zu dem optisch aktiven Kohlenwasserstoff (+)-7, $[\alpha]_D^{25}$ = + 264,46° ( ee = 46,5% ), umgesetzt. Die gemessenen Drehwerte von (+)-55 und (+)-7 stimmten mit den von Mislow und Berger [60] veröffentlichten Werten recht gut überein.

## 3. Thermolysen

### 3.1. Thermolysen von 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 )

Thermolysen von 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) wurden in Lösung, in stationärer Gasphase und unter Blitz - Thermolysebedingungen durchge - führt. Als Produkte der Thermolysen von 13 in Lösung und in stationärer Gasphase im Temperaturbereich zwischen 235 - 303° C erhielt man 5-Methylen - bicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 ), 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 ) und alle Isomere von Methylcycloheptatrien [ 1-MCHT 79; 2-MCHT 80; 3-MCHT 81; 7-MCHT 82 ]. Die Zuordnung aller Thermolyseprodukte erfolgte durch Vergleich ihrer gaschromatographischen Retentionszeiten mit denen authentischer Proben. Zusätzlich wurden die Hauptprodukte 7, 79 und 81 aus dem Produktgemisch einer präparativen Thermolyse von 13 in stationärer Gasphase bei 274,5° C präpara - tiv gaschromatographisch rein isoliert. Ihre Struktur wurde durch ihre $^1$H-NMR-Spektren bewiesen, die mit denen authentischer Proben übereinstimmten.




Die Methylcycloheptatriene 79 - 82 befinden sich unter den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen, wie erwartet, [62, 63] im thermodynamischen Gleichge - wicht. Das Bicyclo[3.2.0]-System 20 liegt im Produktgemisch von 13 jeweils nur in geringer Konzentration vor. Nach relativ schneller Zunahme zu Beginn einer Thermolyse durchläuft es ein Maximum von ca. 0,6%. Offenbar steht 20 unter den hier vorliegenden Bedingungen in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht mit 13, das jedoch weit auf der Seite von 20 liegt ( vgl. auch Kap. 3.3. ). Sich aus den Produktverhältnissen der Thermolysen von 13 ergebende Daten für das Gleichgewicht 20 ⇌ 13 sind in Tab. 4 zusammenge - stellt.

Tab. 4: Gleichgewicht Daten 20 ⇌ 13

| T [°C] | Gleichgewichtskonzentrationen [%] | | K |
|---|---|---|---|
| | 20 | 13 | |
| 236,13 | 0,53 ± 0,03 | 99,47 ± 0,03 | 187,0 |
| 242,36 | 0,54 ± 0,04 | 99,46 ± 0,04 | 184,2 |
| 256,07 | 0,54 ± 0,06 | 99,46 ± 0,05 | 184,2 |
| 261,80 | 0,64 ± 0,12 | 99,36 ± 0,14 | 156,5 |
| 272,95 | 0,71 ± 0,14 | 99,24 ± 0,14 | 139,7 |

Ein Anwachsen des Produktverhältnisses von 7 zu den Methylcycloheptatrienen 79 - 82 mit zunehmender Temperatur, das bei orientierenden Thermolysen von 13 in n-Heptan-Lösung bei Temperaturen von 247,5;278,0 und 303,0° C beob - achtet wurde, schien auf das Vorliegen von Paralellreaktionen 13 → 7 und 13 → 79 - 82 hinzudeuten. Auch in stationärer Gasphase wurde 7 bei höheren Temperaturen vermehrt aus 13 gebildet. Bei niedrigeren Temperaturen und längeren Thermolysezeiten dominierten die Siebenringverbindungen 79 - 82 er - heblich im Produktgemisch. Dieses Phänomen und die Tatsache, daß erst nach mehrmaliger Konditionierung der Thermolyseapparatur mit Triethylamin, Hexamethyldisilazan ( HMDS ) und momomeren Cyclopentadien einigermaßen re - produzierbare Thermolyseergebnisse erhalten wurden, deuteten auf einerheb - liche Empfindlichkeit von 13 gegenüber offenbar katalytischen Effekten hin.

13 81

Auskunft über die Säureempfindlichkeit von 13 ergab dessen Behandlung mit einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure in Lösung. Als einziges Isomerisierungsprodukt von 13 erhielt man 3-MCHT 81. Ein sauer-katalytisch gebildetes 3-MCHT 81 sollte sich jedoch unter den für 13 beschrieben Thermo - lysebedingungen so schnell mit seinen Stellungsisomeren ins Gleichgewicht setzen, daß aus den Thermolysenkeine Aussage über das zuerst gebildete Isomer möglich ist.

Nach mehrfacher, sorgfältiger Konditionierung der Thermolyseapparatur wurden Pyrolysen von 13, teilweise in Gegenwart von Triethylamin, im Temperaturbe -

reich von 236 - 273° C durchgeführt und gaschromatographisch verfolgt. Gegenüber einem inneren Standard ( n-Nonan bzw. Toluol ) war innerhalb der Analysengenauigkeit kein Substanzverlust erkennbar. Im ln C-t-Diagramm erhielt man für die Gesamtabnahme von 13 in guter Näherung Geraden ( vgl Kap.7.2.2. S.113). Eine Auswertung nach einem Ansatz für eine irreversible Reaktion 1-Ordnung scheint daher gerechtfertigt. Das Gleichgewicht 20 $\rightleftharpoons$ 13 liegt bei den hier angewandten Temperaturen zu > 99% auf der Seite von 13 ( vgl. Tab. 4 S. 35 ). Eine Rückreaktion 7 $\rightarrow$ 13 kann in erster Näherung ebenfalls vernachlässigt werden, da 7 um ca. 3 - 4 kcal/mol stabiler als 13 ist ( vgl. Kap. 3.2. ). Ein Gleichgewicht 7 $\rightleftharpoons$ 13 liegt damit zu > 90% auf der Seite von 7. Unter diesen Voraussetzungen für die Abnahme von 13 abgeschätzte Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Tab. 5: Abnahmekonstanten der Thermolysen von 13
[ stationäre Gasphase ]

| T [°C] | t [min] a) | c 13 [%] b) | k [$s^{-1}$]x$10^6$ | Korr.koef. | $t_{1/2}$ [h] |
|---|---|---|---|---|---|
| 236,13 | 4390 | 58,83 | 1,980 ± 0,024 | - 0,9996 | 97,2 |
| 242,36 | 5645 | 50,29 | 2,016 ± 0,009 | - 0,9999 | 95,5 |
| 256,07 | 8640 | 29,04 | 2,166 ± 0,052 | - 0,9988 | 88,9 |
| 261,80 | 7420 | 15,02 | 4,222 ± 0,024 | - 0,9999 | 45,6 |
| 272,95 | 5745 | 14,15 | 5,545 ± 0,112 | - 0,9990 | 34,7 |

a) längste Thermolysezeit

b) Konzentration von 13 zur Zeit t a)

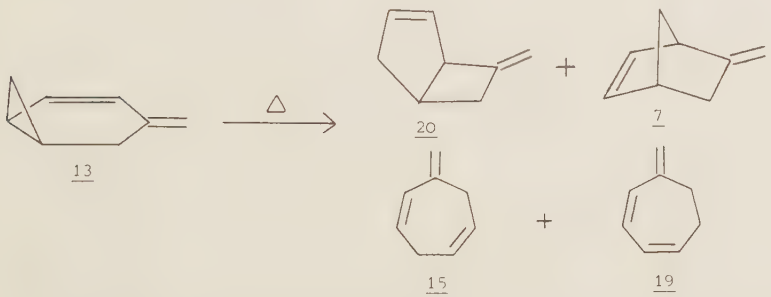
Trotz akzeptabler Korrelation im Einzelfall zeigt der Gang der Geschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur, daß katalytische Effekte offenbar noch nicht ganz vermieden werden konnten. Dies scheint besonders für die tieferen Thermolysetemperaturen zu gelten.

Indizien hierfür ergeben sich auch aus den Produktverhältnissen der Thermolysen von 13. Entgegen dem Erfordernis für Parallelreaktionen ist das Produktverhältnis von 7 zu den Methylcycloheptatrienen bei einer Temperatur, wie Tab. 6 zu entnehmen ist, nicht konstant, sondern verschiebt sich mit zunehmender Thermolysezeit zugunsten von 7.

Tab. 6: Produktverhältnisse der Thermolyse von 13
[ stationäre Gasphase ]

| T [°C] | 7 : ( 79 - 82 ) | |
|---|---|---|
| | Beginn d. Therm. | Ende d. Thermo. |
| 236,13 | 1 : 10,5 | 1 : 8,9 |
| 242,36 | 1 : 6,8 | 1 : 4,6 |
| 256,07 | 1 : 4,5 | 1 : 1,3 |
| 261,80 | 1 : 2,0 | 1 : 1,6 |
| 272,95 | 1 : 2,0 | 1 : 0,48 |

Verläßliche Aussagen über Aktivierungsparameter für die Umlagerungen von 13 sind daher auf der Basis der zur Zeit vorliegenden Ergebnisse wenig sinnvoll. Anhaltspunkte für die thermische Bildung von Siebenringprodukten sollten je - doch aus Vakuum-Blitzthermolysen von 13 ableitbar sein. Vakuum-Blitzthermo - lysen von 13 bei verschiedenen Temperaturen ( 350 - 650° C ) führten repro - duzierbar, außer zu 7 und 20, zu zwei neuen Kohlenwasserstoffen. Diese wurden durch Retentionszeitenvergleich als 6-Methylencyclohepta-1,4-dien ( 15 )und 5-Methylencyclohepta-1,3-dien ( 19 ) identifiziert.( vgl. Kap. 3.2. ).




13 20 7 15 19

Ein Beispiel für die Produktzusammensetzung einer Vakuum-Blitzthermolyse von 13 gibt Tab. 7 wieder.

Tab. 7: Blitzthermolyse von 13 [ 600° C/2-4x10$^{-4}$mbar ]

| Prod. | 7 | 20+6 | 79 | 80 | 81 | 13 | 19 | 15 | Rest |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Vor der Thermolyse | - | - | - | 0,19 | 0,38 | 99,43 | - | - | - |
| Nach der Thermolyse | 9,88 | 3,16 | 0,21 | 0,15 | 0,22 | 83,99 | 0,69 | 0,92 | 0,78 |

Aus der Tab. 7 ist zu entnehmen, daß die Summe der Methylcycloheptatriene 79 - 82 gegenüber ihrem Anteil im Startmaterial unverändert ist. Es ist lediglich eine Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht der Methylcycloheptatriene zu beobachten. Katalytische Effekte sollten daher unter diesen Reaktionsbedingungen keine Rolle spielen. Die Verbindungen 20, 13, 15 und 19 werden auch unter den Blitzthermolysebedingungen von 7 beobachtet.

3.2. Thermolysen von 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 )

Weiteren Aufschluß über die thermische Stabilität von 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 ) und aus ihm entstehende Produkte - vor allem hinsichtlich einer Bildung von 13 - sollten Thermolyse in stationärer Gasphase und unter Vakuum-Blitzthermolysebedingungen ergeben. 7 wurde zwischen 242 und 274° C, dem auch für 13 gewählten Temperaturbereich, in stationärer Gasphase thermolysiert. Unter diesen Thermolysebedingungen erweist sich 7 gegenüber Strukturisomerisierungen als recht stabil. Neben Spuren von 6 und 20 findet man als Hauptprodukt in der Tat 13 sowie offenbar aus ihm gebildete Methylcycloheptatriene 79 - 82. Daß die Methylcycloheptatriene Folgeprodukte von 13 sind, läßt sich aus dem zeitlichen Gang der Produktbildung der einzelnen Thermolysen entnehmen ( vgl. Tab. 7, )

Da die sehr langsame Abnahme von 7 nur bis zu einem Umsatz < 10% verfolgt wurde, ein schnelles Gleichgewicht $7 \rightleftharpoons 6$ zu > 99% auf der Seite von 7 liegt und ein Gleichgewicht $7 \rightleftharpoons 13$ noch nicht erreicht sein sollte, wurden Näherungswerte für die Geschwindigkeit der Gesamtabnahme von 7 nach 1. Ordnung abgeschätzt. So erhaltene k-Werte, sowie maximale Thermolysedaten sind in Tab. 8 aufgeführt.

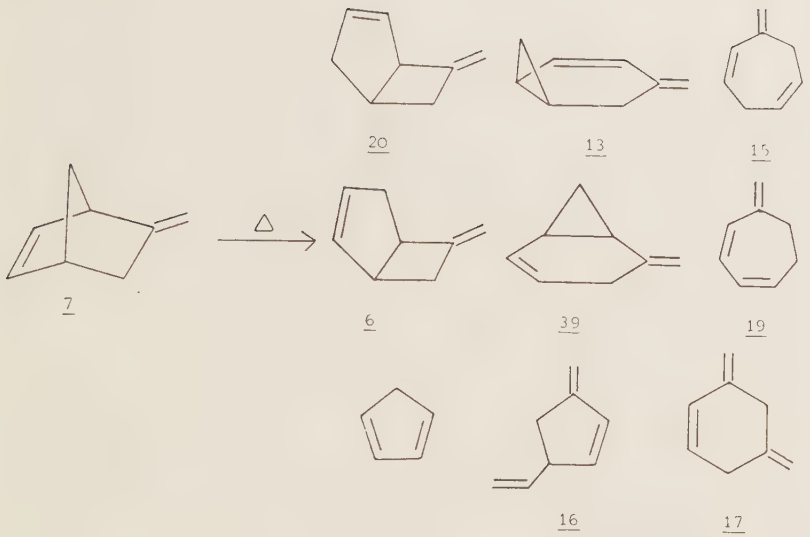
Tab. 8 . Thermolysedaten für 7

[ stationäre Gasphase ]

| T [°C] | t [min][a)] | c 7 [%][b)] | c 13 + MCHT [%][b)] | $k_{-13}$ [$s^{-1}$]x$10^6$ [c)] | Korr.koeff. |
|---|---|---|---|---|---|
| 242,50 | 7295 | 98,41 | 0,79 + 0,58 | 0,0352±0,002 | - 0,9925 |
| 261,50 | 4770 | 96,29 | 1,72 + 1,52 | 0,128 ±0,004 | - 0,9973 |
| 274,15 | 4290 | 91,20 | 5,28 + 2,30 | 0,352 ±0,021 | - 0,9914 |

a) max. Thermolysezeit; b) Konz. bei $t^{a)}$; c) Näherungswerte für die Gesamtabnahme von 7

Schema 9:




Die Vakuum-Blitzthermolyse von 7 bei Temperaturen von 450 - 700° C ergab ein komplexes, qualitativ reproduzierbares Produktspektrum. Aufgeklärte Produkte sind in Schema 9 angeführt. Ein Beispiel für die Produktzusammensetzung zeigt Tab. 9.

Tab. 9: Vakuum-Blitzthermolyse von 7
[ 700° C/9x10$^{-5}$ - 2x10$^{-4}$mbar ]

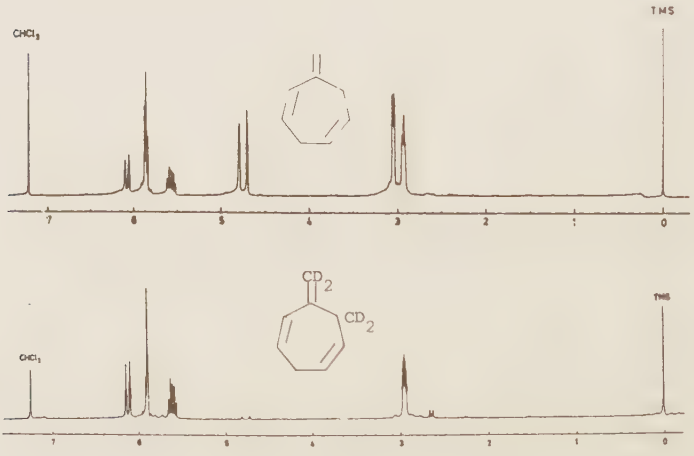
| Prod. | ⬠ | 7 | 16 | 20+6 | 17 | 13 | 19 | 15 | 39 | Rest |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [%] | 11,8 | 47,3 | 1,3 | 2,3 | 1,7 | 19,1 | 5,7 | 2,9 | 3,5 | 4,6 |

Stark überwiegendes Hauptprodukt der Blitzthermolyse von 7 ist 4-Methylen - bicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ). Da 7 synthetisch leicht zugänglich ist, er - öffnet seine Blitzthermolyse einen alternativen attraktiveren Zugang zu 13, das über die oben beschriebene vielstufige rationale Synthesesequenz weitaus schwieriger erhalten wurde. Als nächstes folgen unter den Produkten die Methylencycloheptatriene 15 und 19, die auch als Produkte der Blitzthermo - lysen von 13 gefunden wurden. Zusätzlich werden neben Cyclopentadien, 16,

20, 6, 17 und 39 gebildet. Unter den Restprodukten finden sich vor allem alkylierte Aromaten ( m-Xylol; o-Xylol; Ethylbenzol; Benzol ). Methylcyclo - heptatriene wurden nicht unter den Blitzthermolyseprodukten von 7 beobachtet.

Die Produktzuordnung erfolgte gaschromatographisch anhand der Retentionszei - ten. Die Strukturzuordnung beruht vorrangig auf $^1$H-NMR-Spektren, die nach mehrfacher präparativ gaschromatographischer Abtrennung von den isolierten Produkten erhalten wurden. Die $^1$H-NMR-Spektren von Cyclopentadien, 7, 13 sowie den nicht präparativ trennbaren 6 und 20 waren mit denen authentischer Proben identisch. Gleiches gilt für 19, dessen $^1$H-NMR-Daten mit denen von Paquette [64] und Loosen [57a] angegebenen übereinstimmen.

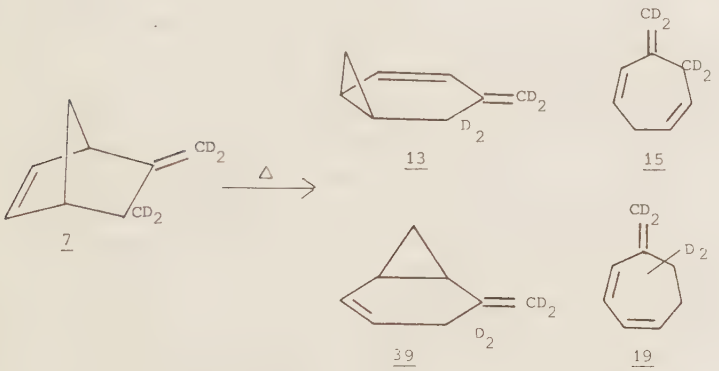
Abb. 4: $^1$H-NMR-Spektren von 15 und 15-7,7,8,8-$d_4$
(250 MHz, $CDCl_3$/TMS)




Die von Matteson et al. [16] auf chemischen Wege wahrscheinlich gemachte Struktur des nicht durchkonjugierten Methylencycloheptadien 15 wird hier durch sein $^1$H-NMR-Spektrum ( s. Abb. 4 ) bewiesen. Besonders charakter - istisch sind die jeweils zwei Protonen entsprechenden Signalgruppen bei $\delta$ = 2,94 und 3,07 ppm, die aufgrund ihrer Lage und Kopplungen den bisallylischen Methylengruppen 3-$H_2$ bzw. 7-$H_2$ von 15 zugeordnet werden können. Sie sind gegenüber den endo cyclischen Methylengruppen von 19 um jeweils ca. 0,7 - 0,8 ppm zu tieferem Feld verschoben.
Die für 16, 17 und 39 erhaltenen $^1$H-NMR-Spektren stehen mit den angegebenen Strukturen in Einklang. Einzelheiten der Zuordnung entnehme man dem experi -

mentellen Teil.

Für eine mechanistische Klärung der Bildungsweise von 13 aus 7 sowie die Entstehung von 15 und 19 aus 13 wurde das spezifisch Deuterium-markierte 5-[$^2H_2$]-Methylen-6,6-[$^2H_2$]-bicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7-6,6,8,8-$d_4$ ) analog der nicht markierten Stammverbindung 7 Blitz-pyrolysiert. Nach präparativ gaschromatographischer Abtrennung zeigten das reisolierte 7-$d_4$, das Produkt 13-$d_4$ sowie die Folgeprodukte 15-$d_4$ und 19-$d_4$ massenspektroskopisch keinen Deuteriumverlust gegenüber dem Startmaterial 7-6,6,8,8-$d_4$.




Aufschluß über die Verteilung der Markierung ergaben die jeweiligen 250-MHz-$^1$H-NMR-Spektren. Das $^1$H-NMR-Spektrum von reisoliertem 7-$d_4$ war identisch mit dem des Startmaterials 7-6,6,8,8-$d_4$. Im Spektrum von 13-$d_4$ fehlten die Signale für die Protonen an C-5 ( $\delta$ = 2,64 ppm ) und an C-8 ( $\delta$ = 4,67 und 4,85 ppm ) fast vollständig. Ihm kommt daher die Struktur 13-5,5,8,8-$d_4$ zu ( s. Abb. 1 S. 17 ). Im Spektrum von 15-$d_4$ fehlt neben den Signalen der exocyclischen Methylenprotonen ( $\delta$ = 4,72 und 4,82 ppm ), das Signal bei $\delta$ = 3,07 ppm, das in 15 den Protonen an C-7 zugeordnet wurde. Hieraus folgt die angegebene Struktur 15-7,7,8,8-$d_4$ ( s. Abb. 4 , S. 40 ). Für 19-$d_4$ ergibt sich ein vollständiger Verlust der exo-Methylenprotonen bei $\delta$ = 4,72 und 4,90 ppm. Wie dem Integral von 19-$d_4$ zu entnehmen ist, sind die restlichen beiden Deuteriumatome auf die cyclischen olefinischen und allylischen Positionen verteilt. Die für 39-4,4,8,8-$d_4$ und 17-4,4,8,8-$d_4$ angegebene Deuteriumsverteilung ergibt sich ebenfalls aus dem Verlust der entsprechenden Signale, einer Vereinfachung der Kopplungen benachbarter Protonen sowie dem Integral ihrer

$^1$H-NMR-Spektren ( vgl. exp. Teil ).

### 3.3. Thermolyse von 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 )

#### 3.3.1. Thermolyse von racemischem (±)-20

Thermolysen von racemischem 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(±)-20] wurden in stationärer Gasphase ( 201-Pyrexkolben ) durchgeführt und gas - chromatographisch verfolgt. Für kinetische Untersuchungen verwendetes (±)-20 war frei von seinem Doppelbindungsisomer (±)-6. Ein von der Synthese her - rührender Anteil an (±)-6 ( ca. 6% ) in (±)-20 wurde zuvor durch partielle präparative Thermolyse umgelagert [ (±)-6 → 7 ] und (±)-20 durch PGC mit einer Reinheit > 99,9% reisoliert. Bei den Thermolysen von (±)-20 wurden Substanzverluste durch ein konstantes Verhältnis der Summe Produkte zu innerem Standard Toluol ausgeschlossen.
Die Isomerisierung von (±)-20 wurde bei 8 Temperaturen im Bereich von 192,8 - 235,9° C bis zu Umsätzen > 95% quantitativ verfolgt. Als Umlagerungsprodukt entsteht fast nur 13. Lediglich bei längeren Thermolysezeiten beobachtet man als Folgeprodukte von 13 geringe Mengen von 7 und den MCHT 79 - 82. Die Zu - ordnung der Thermolyseprodukte erfolgte wiederum durch Retentionszeitenvergleich mit authentischen Material und für 13 zusätzlich durch direkte Isolierung und sich anschließenden Spektrenvergleich.
Im ln C-t-Diagramm erhielt man für alle Meßtemperaturen exakte Geraden ( vgl. Kap. 9.2., S.156 ). Eine Auswertung der kinetischen Daten nach dem Zeitgesetz für eine irreversible Reaktion 1. Ordnung ergab mit exzellenter Korrelation die in Tab. 10 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten. Variation des Anfangsdruckes um einen Faktor > 50 durch Beimischung des Inertgases $SF_6$ zeigte keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Strukturisomerisierung von (±)-20.

Tab. 10: Thermolyse von (+)-20

[ stationäre Gasphase ]

| T [°C] | $P_a$ [Torr] [a] | $t_{max}$ [min] [b] | (±)-20 [%] [c] | k [$s^{-1}$] x $10^6$ | r |
|---|---|---|---|---|---|
| 192,84 | 0,71 | 3720 | 54,59 | 2,717 ± 0,011 [d] | - 0,99996 |
| 198,91 | 0,75 | 2880 | 43,25 | 4,846 ± 0,016 | - 0,99996 |
| 207,04 | 0,70 | 1950 | 31,63 | 9,803 ± 0,036 | - 0,99997 |
| 212,39 | 0,68 | 1440 | 25,16 | 15,96 ± 0,003 | - 0,99999 |
| 218,04 | 0,68 | 780 | 30,29 | 25,52 ± 0,006 | - 0,99999 |
| 224,35 | 0,66 | 660 | 18,16 | 43,08 ± 0,011 | - 0,99998 |
| 224,35 | 45 [e] | 660 | 17,75 | 43,60 ± 0,006 | - 0,99999 |
| 230,15 | 0,69 | 480 | 14,04 | 68,28 ± 0,009 | - 0,99999 |
| 235,95 | 0,67 | 480 | 4,29 | 109,5 ± 0,005 | - 0,99995 |

a) Anfangsdruck; b) längste Thermolysezeit; c) zur Zeit $t_{max}$; d) Standard - abweichung; e) mit $SF_6$

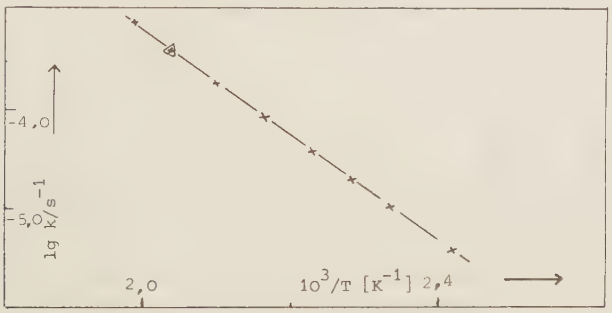
Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erhält man im Arrhenius-Diagramm ( Abb. 10) eine Gerade. Diese läßt sich mit der nach der Methode der "kleinsten Fehlerquadrate" erhaltenen Arrhenius-Gleichung be - schreiben:

(+)-20 13

$\log k/s^{-1} = 13,33 \pm 0,05 - (168,59 \pm 0,47 \text{ kJ/mol})/RT \ln 10$ bzw.

$\log k/s^{-1} = 13,33 \pm 0,05 - (40,29 \pm 0,11 \text{ kcal/mol})/RT \ln 10$

Abb. 5 :Arrhenius-Diagramm der Thermolyse von (+)-20




◁ mit $SF_6$

Für die mittlere Temperatur von T = 215° C ergeben sich daraus nach der

Theorie des Übergangszustands die folgenden Aktivierungsparameter:

$\Delta H^{\ddagger}_{Tm} = 39,32 \pm 0,11$kcal/mol = $164,53 \pm 0,47$kJ/mol

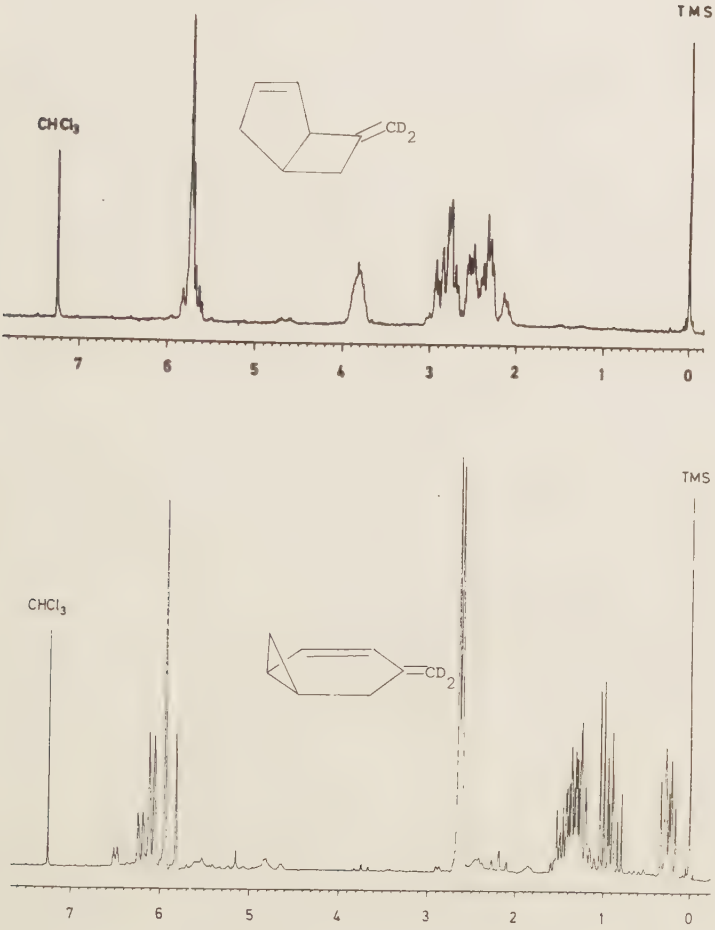
$\Delta S^{\ddagger}_{Tm} = - 0,49 \pm 0,23$cal/mol K = $- 2,05 \pm 0,96$J/mol K

$\Delta G^{\ddagger}_{T} = 39,56 \pm 0,17$kcal/mol = $165,52 \pm 0,71$kJ/mol

3.3.2. Thermolyse von [$^2H_2$]-7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 2O-8,8-$d_2$ )

Zum Ausschluß oder Nachweis einer konkurrierenden entarteten Methylen - cyclobutan-Umlagerung von 2O , wurde das spezifisch Deuterium markierte - Derivat 2O-8,8-$d_2$ in stationärer Gasphase thermolysiert. Nach 180min bei 235,95° C hatte 2O-8,8-$d_2$ in guter Übereinstimmung mit der Umlager - ungsrate von 2Obis auf 27,83% abgenommen. Nach der Thermolyse reiso - liertes 2O-$d_2$ und das Umlagerungsprodukt 13-$d_2$ zeigten spektroskopisch keinen Deuteriumverlust. Aus ihren $^1$H-NMR-Spektren (s. Abb. 6) ist ersichtlich, daß die Markierung ausschließlich in der exocyclischen Methylenposition verblieben ist. Eine entartete Methylencyclobutan - Umlagerung in 2O-8,8-$d_2$ ist unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht nachweisbar.

Abb. 6: $^1$H-NMR-Spektren von reisoliertem 20-8,8-$d_2$ und vom Umlagerungs-Produkt 13-8,8-$d_2$
(80 MHz, $CDCl_3$/TMS)



### 3.3.3. Thermolyse von optisch aktivem (-)-7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(-)-20]

Um zu überprüfen, inwieweit ein für die Strukturisomerisierung 20 → 13 postuliertes Diradikal 18, das durch Homolyse der C-1 - C-5 - Bindung in 20 generiert werden kann, reversibel gebildet wird bzw. äquilibriert ist, wurde optisch aktives (-)-20 in stationärer Gasphase thermolysiert. Hierzu wurden bei 235,95° C bei drei Zeitpunkten jeweils drei präparative Thermolysen durchgeführt ( Tab. 11 )

Tab. 11: Abnahme von (-)-20
[ stationäre Gasphase, 235,95° C ]

| t [min] | 0 | 45 | 123 | 180 |
|---|---|---|---|---|
| (-)-20 [%] | 99,94 | 73,28 | 42,88 | 29,57 |

Die sich aus der Isomerisierung errechnende Geschwindigkeitskonstante für die Abnahme von (-)-20 von $k = ( 112,4 \pm 0,004 ) \times 10^{-6} s^{-1}$ ( r = - 0,9999 ) stimmt mit der von (±)-20 überein.
Die spezifischen Rotationen des Startmaterials, von reisoliertem (-)-20 und des Thermolyseproduktes (-)-13 sind in Tab. 12 zusammengestellt.

Tab. 12: Drehwerte von (-)-20 und (-)-13 aus der Thermolyse von (-)-20
[ stationäre Gasphase, 235,95° C ]

$[\alpha]_\lambda^{25}$ (-)-20 in i-Oktan

| λ [nm] \ t [min] | 0 | 45 | 123 | 180 |
|---|---|---|---|---|
| 589 | - 39,58° | - 38,72° | - 36,50° | - 33,52° |
| 578 | - 41,37° | - 40,44° | - 38,19° | - 34,84° |
| 546 | - 47,66° | - 46,48° | - 43,83° | - 40,26° |
| 436 | - 87,71° | - 84,68° | - 79,72° | - 73,26° |
| 365 | - 147,78° | - 144,44° | - 135,84° | - 125,14° |

$[\alpha]_\lambda^{25}$ (-)-13 in i-Oktan

| λ [nm] \ t [min] | 0 | 45 | 123 | 180 |
|---|---|---|---|---|
| 589 | - | - 8,90° | - 8,27° | - 7,82° |
| 578 | - | - 9,40° | - 8,71° | - 8,09° |
| 546 | - | - 10,98° | - 10,21° | - 9,50° |
| 436 | - | - 22,18° | - 20,35° | - 19,10° |
| 365 | - | - 43,80° | - 40,64° | - 37,92° |

Die sich aus dem zeitlichen Gang der Rotationen von (-)-20 ergebende Racemisierungsgeschwindigkeit ist, wie erwartet, nicht konstant, sondern nimmt mit der Zeit zu. Gebildetes 13 ist optisch aktiv, jedoch nimmt sein spezifischer Drehwert mit zunehmender Thermolysezeit ab. Die enantiomere Reinheit von (-)-13 ist unbekannt. Zur Zeit ist ebenfalls offen, ob (-)-13 die gleiche absolute Konfiguration wie (-)-20 besitzt.

3.3.4. Thermolysen von (+)-(1S, 5R)-6-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(+)-6] und (+)-(1R, 4R)-5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en [(+)-7]

Das thermische Verhalten von racemischem 6-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(±)-6] sowie seinerspezifisch [12] und stereospezifisch Deuterium- [13a] bzw. Methyl- [11] substituierter Derivate ist detailiert untersucht worden. Die beobachteten Umlagerungen, insbesondere auch eine Epimerisierung von C-7 in 6, wurden über ein Diradikal 10 erklärt, das durch C-1 - C-7 - Bindungsbruch in 6 gebildet werden kann. [11] Eine C-7 - Epimerisierung könnte auch Resultat einer Enantiomerisierung von 6 durch Bruch der C-1 - C-5 - Bindung, Ring - inversion in einem Diradikal 18 und Recyclisierung zwischen C-1 und C-5 sein. Um diese Möglichkeit auch experimentell auszuschließen,wurde optisch aktives (+)-6 in stationärer Gasphase bei T = 220,60° C präparativ thermolysiert. Nach 180min war (+)-6 ( $[\alpha]_D^{25}$ = + 80,77°; ee = ca. 92% ) zu 76,17% zu (+)-7 ( $[\alpha]_D^{25}$ = + 460,46° ) umgelagert. Tab. 13 ist zu entnehmen, daß die spezifische Drehung von (+)-6 innerhalb der Analysengenauigkeit unverändert geblieben ist.

Tab. 13: Thermolyse von (+)-6

[ stationäre Gasphase, 220,60° C ]

| | $[\alpha]_\lambda^{25}$ (+)-6 a) | | $[\alpha]_\lambda^{25}$ (+)-7 a) |
|---|---|---|---|
| t [min] | 0 | 180 | 180 |
| λ [nm] | | | |
| 589 | + 80,77° | + 80,33° | + 460,46° |
| 578 | + 89,22° | + 89,19° | + 497,64° |
| 546 | + 107,91° | + 107,82° | + 577,36° |
| 436 | + 251,62° | + 251,50° | + 1093,21° |
| 365 | + 545,12° | + 544,17° | - |

a) in i-Oktan

Mislow und Berger [60] geben für (+)-7 ( $[\alpha]_D^{25}$ = + 273 ) eine enantiomere Reinheit von ee = ca. 48% an. Hiernach kommt dem in der Thermolyse von (+)-6 erhaltenen Olefin (+)-7 eine enantiomere Reinheit von ee = ca. 81% zu. Da (+)-6 unter den Thermolysebedingungen keinen Verlust seiner enantiomeren Reinheit erlei -

det, sollte sein Strukturisomer (+)-7 von gleicher enantiomerer Reinheit sein. Um zu überprüfen, ob die obige Diskrepanz von Δee = 11% in der enantiomeren Reinheit von (+)-7 auf eine partielle Racemisierung während der Thermolyse oder möglicherweise auf Fehler in der enantiomeren Reinheit von (+)-6 oder (+)-7 zurückzuführen ist, wurde (+)-7 ( $[\alpha]_D^{25}$ = + 264,53° ) unter gleichen Bedingungen thermolysiert. Wie ein Vergleich der spezifischen Drehwerte von (+)-7 vor und nach der Thermolyse zeigt, findet unter den Reaktionsbedingungen keine Racemisierung von (+)-7 statt.

Tab. 14: Thermolyse von (+)-7

[ stationäre Gasphase, 220,60° C ]

| λ [nm] | 589 | 578 | 546 | 436 | 365 |
|---|---|---|---|---|---|
| (+)-7 t = 0 min | + 264,53° | + 276,79° | + 320,77° | + 604,22° | + 1074,87° |
| (+)-7 t = 180 min | + 265,46° | + 277,64° | +321,90° | + 606,81° | + 1078,89° |

Nach den vorliegenden Ergebnissen kann damit bei 220,60° C sowohl für 6 als auch für 7 eine Enantiomerisierung ausgeschlossen werden.

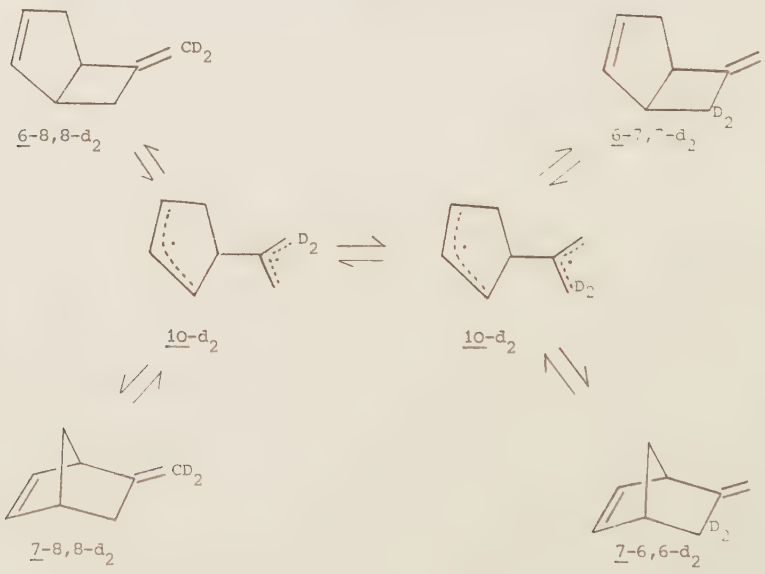
4. Diskussion der Ergebnisse der Thermolysen von 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 ), 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) und 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 )

Die thermischen Isomerisierungen von 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) und von 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 ) können nur im Zusammenhang mit den bereits bekannten Umlagerungen von 6-Methylenbicyclo [3.2.0]hept-2-en ( 6 ) und 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 ) sowie den in dieser Arbeit für die beiden letzten Systeme zusätzlich erhaltenen Ergebnissen diskutiert werden.

4.1. Die Umlagerungen von 6-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 6 ) und 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 )

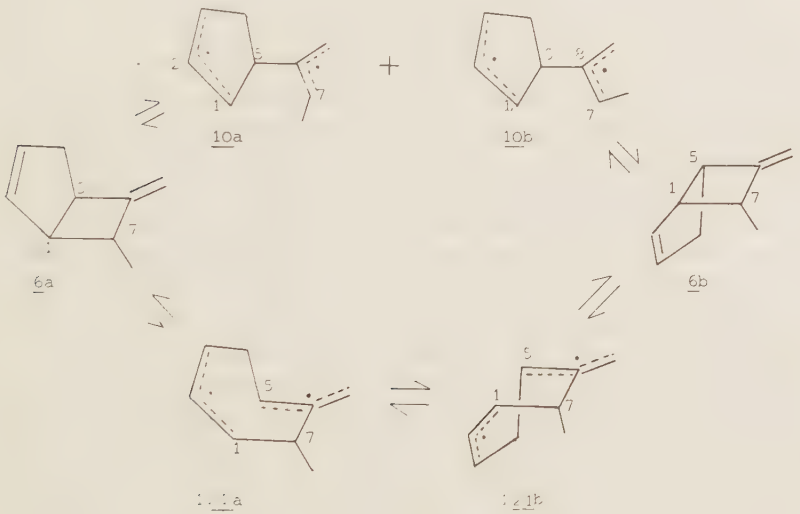
Wie in der Einleitung bereits erwähnt, unterliegt 6 bei Temperaturen um 200° C neben einer langsameren Automerisierung (6-8,8-$d_2$ ⇋ 6-7,7-$d_2$) einer Strukturisomerisierung zu 7 , das bei diesen Reaktionsbedingungen stabil ist. [12b]

Schema 10:




Ein Vergleich der experimentellen Aktivierungsparameter für die entartete Umlagerung von 6 (log A = 13,6; $E_a$ = 41,4 kcal/mol) [12, 13] sowie

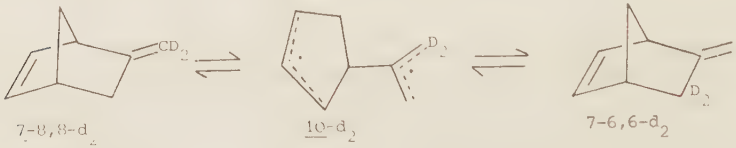
die Strukturisomerisierung 6 → 7 (log A = 13,7; $E_a$ = 39,6 kcal/mol) [12b] mit dem abgeschätzten Energiebedarf für die Homolyse der C-1 - C-7 - Bindung in 6 spricht für einen Reaktionsverlauf über ein Diradikal von Typ 1o. Das jeweilige Überwiegen des Produktes einer formalen 1,3-C-Verschiebung in 6 (z.B.: 6-8,8-$d_2$ → 7-8,8-$d_2$) sowie die Ergebnisse der Umlagerungen stereospezifisch Methyl- oder Deuterium-substituierten Edukte 6 zeigten jedoch, daß die postulierten Diradikale 10 konformativ nicht äquilibriert sind. [11]




Bereits früher wurde von beiden Seiten ausgehend eine Epimerisierung 6a ⇄ 6b in den exo- und endo-methylsubstituierten Bicyclo[3.2.0]heptenen 6a und 6b beobachtet. [11] Diese Diastereomerisierung wurde mit einem Reaktionsverlauf erklärt, der von 6a nach Bruch der C-1 - C-7 - Bindung über die bisallyl-stabilisierten Diradikale 10a und/oder 10b nach Re - cyclisierung zu 6b führt. Eine Konfigurationsumkehr am C-7 in 6a und 6b wäre auch über einen Bruch der C-1 - C-5 - Bindung zu einem Diradikal 121, Inversion des Ringes, 121a ⇌ 121b, und erneute Cyclisierung zwischen C-1 und C-5 denkbar. Ein solcher Prozeß wurde früher vor allem auf Grund konformativer Argumente als wenig wahrscheinlich angesehen. [11b]

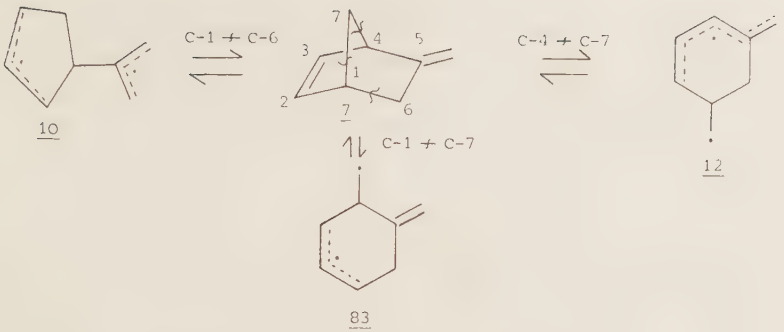
(+)-6 (+)-7

Aussagen zur Konkurrenz eines C-1 - C-7 - Bindungsbruches in 6 auf experimenteller Basis erhielten wir aus den Thermolyseergebnissen von optisch aktiven (+)-6. Bei 220,65° ergab die Gasphasen-Thermolyse von (+)-6 (ca. 92% ee) nach 3h in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von (±)-6 in ca. 76% das Strukturisomer (+)-7. Reisoliertes (+)-6 zeigte innerhalb der Analysegenauigkeit keinen Verlust seiner optischen Aktivität. Das erhaltene (+)-7 war von vergleichbarer optischer Reinheit wie das Startmaterial (+)-6 (s. Kap. 3.3.4.). Eine Kontrollthermolyse mit einem unabhängig synthetisierten (+)-7 ergab unter gleichen Thermolysebedingungen auch für (+)-7 keine Abnahme seiner enantiomeren Reinheit. Diese Ergebnisse belegen experimentell, daß ein zentraler C-1 - C-5 - Bindungsbruch in 6 bei den hier vorliegenden Thermolysebedingungen nicht mit dem peripheren C-1 - C-7 - Bindungsbruch konkurrieren kann. Nimmt man an, daß bei den relativen hohen Drehwerten von (+)-6 eine Abnahme seiner Rotation um ca. 0,5% sicher erkannt werden kann, dann folgt, daß ein potentieller zentraler C-1 - C-5 - Bindungsbruch in 6 >5kcal/mol über der peripheren C-1 - C-7 Bindungshomolyse in 6 liegen müßte.




7-8,8-$d_2$ 10-$d_2$ 7-6,6-$d_2$

Bei ca. 50° C höherer Temperatur unterliegt 7 jedoch einer entarteten Methylenbicycloalken-Umlagerung 7-8,8-$d_2$ ⇌ 7-6,6-$d_2$ (log A = 13,5; $E_a$ = 45,9 kcal/mol). [12] Diese Reaktion wurde mit einem Verlauf über das verwandte Diradikal 10-$d_2$ erklärt, das durch Bruch der C-1 - C-6 -Bindung in 7-8,8-$d_2$ generiert und nach Rotation um die C-4 - C-5 - Bindung in 10-$d_2$ zum Produkt 7-6,6-$d_2$ recyclisiert.




10 12 83

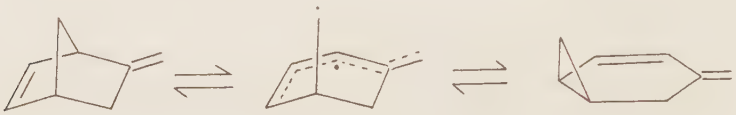
Neben einer Bildung des Bisallyl-Diradikal 10 sollte 7 zu weiteren Di - radikalen führen können. Bruch der C-4 - C-7 - Bindung in 7 würde zu 12, Bruch der C-1 - C-7 - Bindung zu 83 führen. Die Diradikale 10, 12 und 83 sollten in dieser Reihenfolge zunehmend energiereicher sein. 10 erfährt eine Stabilisierung durch zwei Allylstabilisierungsenergien (ASE = 12 - 13kcal/mol), [66, 67] 12 durch eine Pentadienylstabilisierungsenergie (PSE = 19 - 20kcal/mol) [a)] und 83 noch durch eine ASE.

Hinweise auf die Bildung eines Diradikals 12 aus 7 lagen bereits durch die Untersuchungen von Matteson und Mitarbeitern [16] sowie von Chilinski [15] vor. So berichteten Matteson und Mitarbeiter [16] in ihrer groben Ström - ungspyrolyse von 7 bei 660 - 690° C über die Isolierung der Siebenring - verbindungen 3-Methylencyclohepta-1,4-dien ( 14 ) und 6-Methylencyclo - hepta-1,4-dien ( 15 ) aus dem komplexen Produktgemisch von mehr als 19 Komponenten. Chilinski [19] hatte mit Hilfe des stereospezifisch Deuterium - markierten 7-7s,8,8-$d_2$ eine Epimerisierung von C-7 in 7 nachgewiesen und über ein Diradikal 12 erklärt (vgl. S. 6).

---

a) Für die Pentadienylstabilisierungsenergien werden in der Literatur zwei Gruppen von Werten angegeben: PSE = 19,2 ± 1,6kcal/mol; [68] 18,5 ± 1,7; [69a] 21,7 ± 2 [70] sowie PSE = 24,6 ± 2,5 [71] für ; 23,4 ± 2,5 [69b] für

Über das aus 12 erwartete alternative Cyclisierungsprodukt 4-Methylen - bicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) wurde in diesen Arbeiten nicht berichtet. Chilinski [15] weist lediglich auf ein bei seinen Thermolysen von 7 ($T>300^{\circ}$ C) reversibel gebildetes Produkt hin, das in seiner Struktur jedoch nicht aufgeklärt wurde.



7 12 13

In unseren Gasphasen-Thermolysen von 7 im Temperaturbereich von 242 - $274^{\circ}$ C wurde neben einer Spur der Methylenbicyclo[3.2.0]heptene 6 und/oder 20 in der Tat 13 als alleiniges Primärprodukt nachgewiesen. Die beobachteten Methylcycloheptatriene 79 - 82 sind Folgeprodukte von 13 (s. u.). 7 und 13 wandeln sich bei diesen Temperaturen reversibel inein - ander um. Wegen der Folgereaktionen von 13 wird ein Gleichgewicht $7 \rightleftharpoons 13$, das auf der Seite von 7 liegt, jedoch nicht erreicht. Aus dem bei der Thermolyse von 7 bei $274{,}15^{\circ}$ C beobachteten Anteil von maximal 8,7% 13 ergibt sich eine maximale Stabilitätsdifferenz von ca. 2,6kcal/mol zugunsten von 7.

Bei den hier vorliegenden Thermolysetemperaturen werden die Produkte einer Retro-Diels-Alder-Reaktion von 7, Cyclopentadien und Allen, nicht beobachtet. Chilinski schätzte den Energiebedarf für die (4+2)- Cycloreversion zu >50kcal/mol ab. [15] Für die Diels-Alder-Regressionen der verwandten Verbindungen Bicyclo[2.2.1]hepten ( 84 ) und Bicyclo[2.2.1] heptadien ( 85 ) liegen exakte experimentelle Aktivierungsparameter vor. Wie den Daten in der Tab. 15 zu entnehmen ist, liegt der Energie - bedarf für die Fragmentierung von 85 trotz seiner gegenüber 84 höheren Spannung noch ca. 7kcal/mol höher als der von 84. Offenbar werden die Übergangszusände dieser beiden Cycloreversionen stärker durch die Stabi - lität der Produkte als die der Edukte geprägt. Ethin ($\Delta H^{\circ}_{f(g)}$ = + 54,2kcal/ mol; [72] + 54,45kal/mol) [73] ist thermodynamisch erheblich instabiler als Ethen ($\Delta H^{\circ}_{f}(g)$ = + 12,5kcal/mol). [74] Da Allen ($\Delta H^{\circ}_{f}(g)$ = + 45,9; [67] + 45,6 kcal/mol) [75] in seiner Stabilität näher bei Ethin, die Spannung von 7 zwischen der von 84 und 85 liegt, erwartet man für eine Fragmentier - ung von 7 zu Cyclopentadien und Allen eine 85 vergleichbare Aktivier - ungsenergie. Neben dem Retro-Diels-Alder-Zerfall beobachtet man für 85

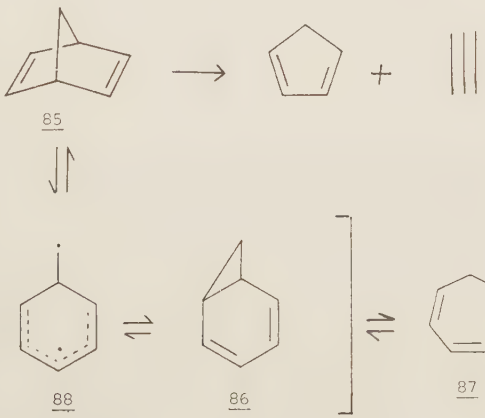
mit vergleichbaren Aktivierungsparametern ein Isomerisierung zu Cyclo - heptatrien ( 87 ) und Toluol.

Tab. 15: Aktivierungsparameter für die (4+2)-Cycloreversion von 84 und 85

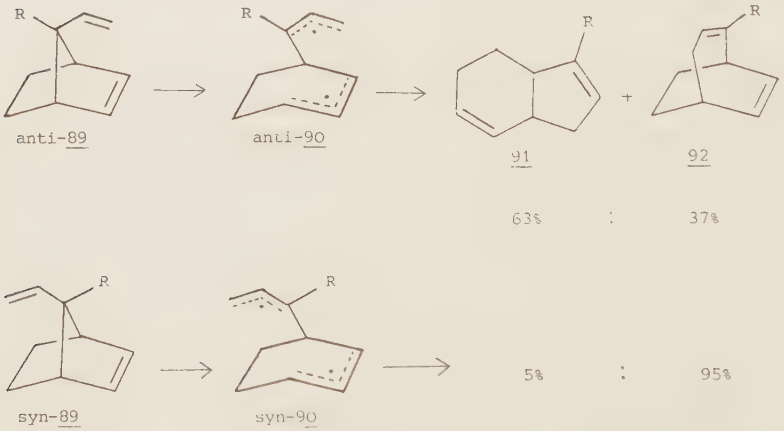
| Edukt | Produkt | System | $E_a$ [kcal/mol] | log A | Lit. |
|---|---|---|---|---|---|
| 84 | | S | 43,47 | 13,85 | 125 |
| | | F | 42,75±0,56 | 13,78 | 128 |
| | | S | 44,54±0,28 | 14,26±0,28 | 131 |
| 85 | | S | 51,37±0,29 | 14,78±0,1 | 129 |
| | | F | 50,19±0,76 | 14,62±0,25 | 128 |
| | | F | 50,61±0,78 | 14,68±0,26 | 128 |
| | | F | 53,14±0,73 | 14,23±0,24 | 128 |

S = Statisch

F = Strömungssystem



Für die Strukturisomerisierung von 85 zu Cycloheptatrien und Toluol [76] wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der durch Öffnung der C-1 - C-7 - Bindung in 85 zu einem Diradikal 88 eingeleitet wird. Wasserstoffver - schiebung in 88 führt zu Toluol. Alternativ kann 88 zum nicht nach - weisbaren Norcaradien cyclisieren. [77] Letzteres unterliegt sofort einer Valenzisomerisierung zu Cycloheptatrien. [78] Eine konzertierte-[1,3]-C-Verschiebung 85 → 86 scheint durch die vorliegenden Ergebnisse ausge - schlossen. [79 - 81]




R = $OCH_3$

12-verwandte Diradikale werden auch für die Umlagerungen 7-substituierter Norbornene diskutiert. Berson und Mitarbeiter [81] untersuchten das thermische Verhalten der syn- und anti-7-Methoxy,7-Vinylbicyclo[2.2.1] hept-2-ene ( syn-89 ) und ( anti-89 ). Für die Bildung der Produkte 91 und 92 wurden konformativ unterschiedliche Diradikale syn-90 und anti-90 als Zwischenstufen vorgeschlagen. Für die Beteiligung von Diradikalen sprechen die gemessenen Aktivierungsenergien. [82] Die beobachtete hohe Stereoselektivität der Produktbildung aus 7-Propenyl-substituierten Deri - vaten zeigt, daß die beteiligten Diradikale von Typ 90 jedoch nicht äqui - libriert sind. [83] Die Beteiligung C-7-substituierter Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene an den Umlagerungen von syn-89 und anti-89 wird diskutiert, jedoch

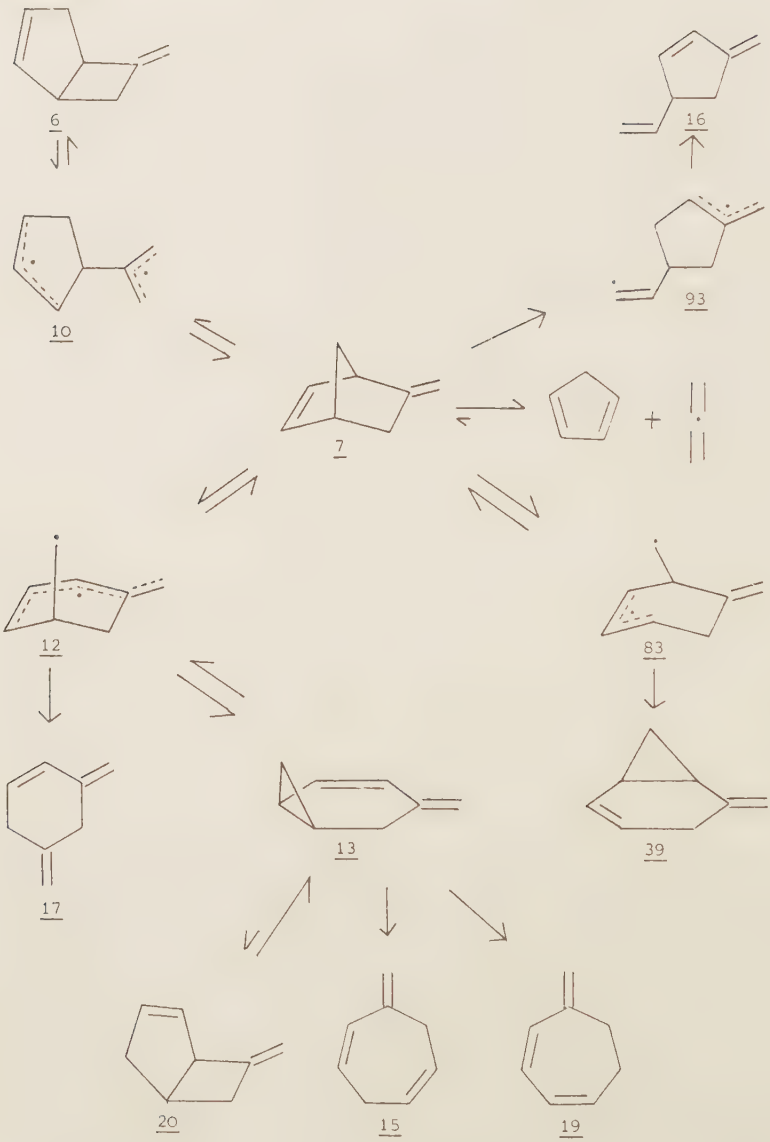
können derartige Zwischenstufen nicht beobachtet werden. [83]

Weiteren Einblick in das thermische Verhalten von 7 erhielten wir aus den Ergebnissen seiner Blitz-Thermolysen bei Temperaturen bis zu 700° C. Als Produkte von 7 wurden unter diesen Bedingungen die Kohlenwasserstoffe 6, 13, 15, 16, 17, 19, 20 und 39 isoliert, sowie durch Vergleichsmaterial, $^1$H-NMR-Spektren und/oder Retentionszeiten charakterisiert. Neben diesen Verbindungen beobachtet man unter diesen Reaktionsbedingungen jetzt auch die Produkte der (4+2)-Cycloreversion von 7, Cyclopentadien und Allen, zu 25 - 30%. Eine Readdition dieser beiden Komponenten zu 7 sollte unter den vorliegenden Druckbedingungen nicht stattfinden. [12] Bei hohen Druck kann jedoch Allen an Cyclopentadien zu 7 addiert werden. [84] Zusätzlich konnten in geringer Menge o-Xylol, m-Xylol, Ethylbenzol sowie Benzol wahrscheinlich gemacht werden. Die Bildung der Blitz-Thermolyseprodukte von 7 soll mit Hilfe des folgenden Schemas diskutiert werden.

---

Billups und Mitarbeiter berichteten, daß ihre spektralen Daten von 14 nicht mit denen übereinstimmen, die Matteson und Mitarbeiter für 14 angaben [136] (vgl. S. 7). Hinweise auf die Bildung von 14 wurden vonuns nicht gefunden.

Schema 10:



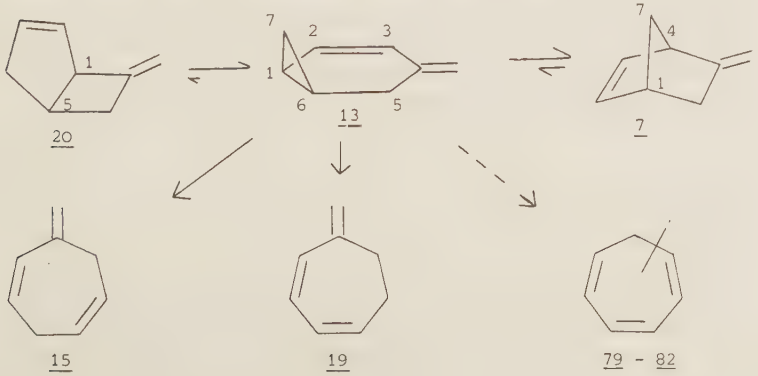
Hauptprodukt der Blitzthermolyse von 7 ist 13 (ca. 37%). 13 entsteht reversibel über ein Diradikal 12. H-Verschiebung in 12 kann 17 generieren. 17 kann als Vorläufer für m-Xylol angesehen werden. Das mit ca. 7% erhaltene, zu 13 isomere [4.1.0]-System 39 kann aus 7 nach Bruch der C-4 - C-7 - Bindung zum Diradikal 83 und nachfolgende Cyclisierung entstanden sein. Alternativ sollte 83 nach H-Verschiebung zum nicht nachgewiesenen 4-Methyl-5-methylencyclohexa-1,3-dien führen und dessen Isomerisierung o-Xylol ergeben. Die Produkte 6 und 20 werden mit ca. 4,5% im Verhältnis 1 : 1,9 erhalten. können Die Bildung von 6 aus 7 über das Diradikal 10 ist bekannt. Nicht ausgeschlossen ist jedoch ein teilweise Bildung von 6 über ein Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung aus 39. Das mit nur ca. 2% nachgewiesene 16 kann Resultat einer H-Verschiebung im relativ energiereichen Allyl-Vinyl-Radikal 93 sein, das untergeordnet durch Bruch der C-3 - C-4 - Bindung in 7 entstanden sein kann.

Die Kohlenwasserstoffe 15, 19 und 20 sind Folgeprodukte von 13. Wege ihrer Bildung sowie die Resultate der Blitz-Thermolyse von 7-6,6,8,8-$d_4$ werden zusammen mit den Thermolyseergebnissen von 13 im nachfolgenden Kapitel diskutiert.

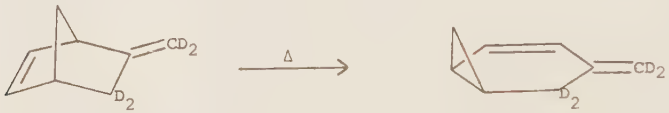
## 4.2. Diskussion der Umlagerungen von 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 )

### 4.2.1. Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerungen von 13

Als Produkte der statischen Thermolysen (T = 236 - 273° C) von 4-Methyl - enbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) entstehen 7 und 20 und die Methylcyclo - heptatriene 79 - 82. Unter den Bedingungen der Blitzthermolyse ( T = 600° C; $2 \times 10^{-4}$ mbar) erhielt man aus 13 neben 7 und 20 die Methylencyclo - hepta diene 15 und 19. Methylcycloheptatriene werden hier nicht gebildet.



13 besitzt die strukturellen Voraussetzungen für zwei alternative Vinylcyclopropan- Cyclopenten-Umlagerungen, sowie eine potentielle 1,5-Homodienyl-H-Verschiebung. Resultat einer Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung unter Beteiligung der C-1 - C-7 - Bindung von 13 ist das Thermolyseprodukt 7. Wie früher gezeigt wurde, wird 13 auch aus 7 gebildet. Ein reversibles Gleichgewicht $7 \rightleftharpoons 13$ ist damit nachgewiesen. Das zu >90% auf der Seite von 7 liegende Gleichgewicht $7 \rightleftharpoons 13$ (s. Kap. 4.1.) wird bei den statischen Thermolysen von 13 nicht erreicht. Daß bei diesen wechselseitigen Umlagerungen nur C-7 verschoben wird, findet eine Stütze im Ergebnis der Blitz-Thermolyse von 7-6,6,8,8-$d_4$. Letzteres führt ausschließlich zu 13-5,5,8,8-$d_4$.

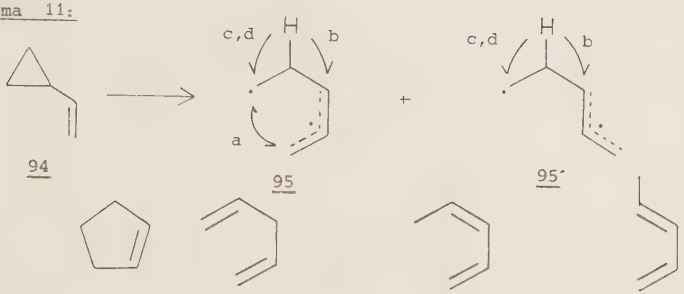



7-6,6,8,8-$d_4$ 13-5,5,8,8-$d_4$

Über die alternative Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung unter Beteiligung der C-1 - C-6 - Bindung von 13 steht 13 in einem schnellen, reversiblen Gleichgewicht mit 20. Das Gleichgewicht $13 \rightleftharpoons 20$ scheint bei allen Temperaturen der statischen Thermolysen von 13 nach einiger Zeit erreicht zu sein. Es liegt zu >99% auf der Seite von 13 (s. Tab. 4, S. 35). Aus den Gleichgewichtskonzentrationen läßt sich eine Stabilitätsdifferenz zwischen 13 und 20 von $\Delta\Delta G^{\circ} = 5{,}4 \pm 0{,}1$ kcal/mol abschätzen.

Mechanistisch sollten die hier vorliegenden Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerungen ähnlich wie bei anderen Vinyl-Cyclopropanen ablaufen. Die von Overberger [85] zu erst am Grundsystem beobachtete Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung ist nachfolgend an vielen substituierten Vertretern dieses Strukturtyps intensiv untersucht worden. [86, 87, 88]

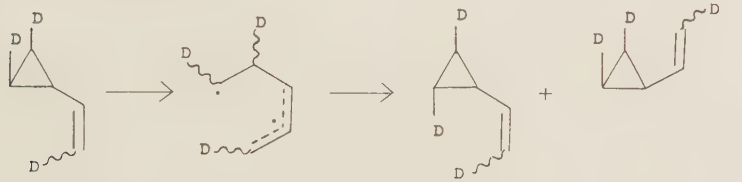
Schema 11:




94 95 95´

| Weg: | a | b | c | d |
|---|---|---|---|---|
| $\log A/s^{-1}$ | 13,5 | 14,4 | 13,9 | 13,0 |
| $E_a$ [kcal/mol] | 49,6 | 57,3 | 56,2 | 53,6 |

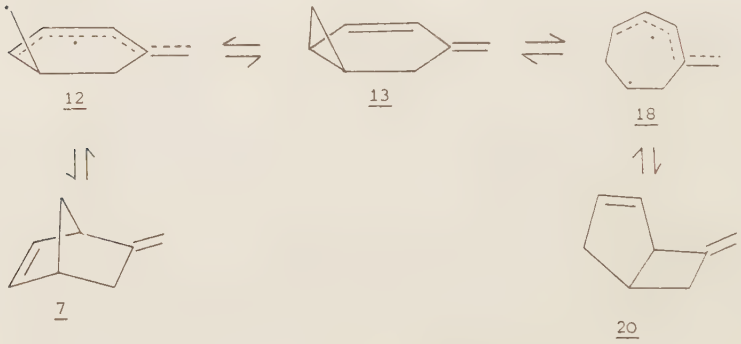
Außer zu Cyclopenten führt die thermische Umlagerung von Vinylcyclopropan ( 94 ) unter 1,2-H-Verschiebung in den intermediären Diradikalen 95 und 95´ zu den drei isomeren Pentadienen. Während eine Cyclopenten-Bildung nur aus dem cisoiden Diradikal 95 erfolgen kann (Weg a), können die Penta - diene aus beiden Diradikalen (Weg b, c und d) gebildet werden. Flowers und Frey [89] bestimmten die Aktivierungsparameter für alle Prozesse. Die Produkte und die gegenüber Cyclopropan erniedrigte Aktivierungsenergie der Cyclopenten-Bildung stehen in Einklang mit einer Ringöffnung zu den allylstabilisierten Diradikalen 95 und 95´. Die Bildung der Wasserstoff-verschobenen Produkte erfordert gegenüber der Cyclopenten-Bildung einen erhöhten Energiebedarf.



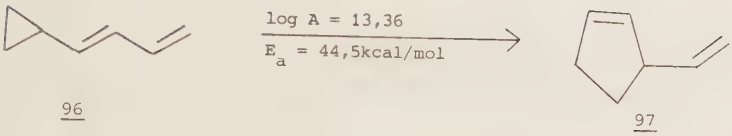

cis,anti-94-$d_3$ 95-$d_3$ trans-94-$d_3$ cis,syn-94-$d_3$

Beweise für die Beteiligung eines Diradikals lieferte unter anderem Will - cott. [90] Er zeigte, daß trans- und cis-2-Deuteriovinylcyclopropan wenigstens fünfmal schneller einer geometrischen Isomerisierung als einer

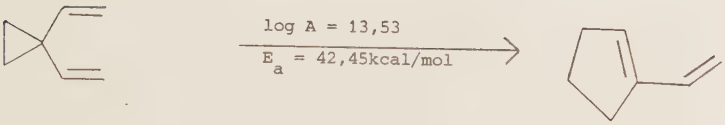
Umlagerung zu Cyclopenten unterliegen.[90a, b] Ein starkes Indiz für ein Diradikal als äquilibrierte Zwischenstufe der geometrischen Isomerisierung von Vinylcyclopropan erhielt Willcott aus der Pyrolyse von cis,anti-2,3-Dideutero-1-(2'-deuterioethyl)cyclopropan ( cis-anti-94-$d_3$ ).[90c] Nach nur 20% Umsatz ergab die $^1$H-NMR-Analyse das statistisch erwartete Verhältnis von 2 : 1 für die Produkte trans-94-$d_3$ zu cis,syn-94-$d_3$.[90c] Nachfolgende detaillierte Untersuchung an höher substituierten, teilweise optisch aktiven Vinylcyclopropanderivaten zeigten jedoch, daß die beteiligten Diradikale in vielen Fällen nicht konformativ äquilibriert sind. Die Produktbildung wird geprägt durch die Konkurrenz zwischen gewissen bevorzugten Rotationen in den beteiligten Diradikalen und deren Cyclisierung.[9, 91, 92]




In unserem bicyclischen Vinylcyclopropan-System 13 sind der Vinylgruppe zwei strukturell verschiedene Cyclopropanverbindungen benachbart, deren Bruch zu den beiden verschiedenen Diradikalen 12 und 18 führt. Die Diradikale 12 und 18 sollten von vergleichbarer Stabilität sein. In beiden wird ein radikalisches Zentrum in Form einer Pentadienyleinheit stabilisiert. Die geringere Stabilität des primären radikalischen Zentrums in 12 gegenüber dem sekundären Zentrum in 18 sollte jedoch weitgehend durch die höhere Ringspannung des Siebenringes von 18 gegenüber der des Sechsringes von 12 kompensiert werden. Cyclisierung von 12 führt zu 7 oder 13 zurück. Aus 18 kann 20 oder wiederum 13 gebildet werden. Beide Diradikale sind auch als Vorläufer für weitere Produkte der Umlagerungen von 7 (s. Kap. 4.1.) und 13 anzusehen.




96 97




98 99

Eine Stütze für einen diradikalischen Mechanismus der Umlagerungen von 13 ergibt sich auch aus ihrer Energetik. 13 enthält als strukturelle Unter - einheit ein Butadienylcyclopropan. Für die Umlagerung von trans-Buta - dienylcyclopropan ( 96 ) zu 3-Vinylcyclopenten ( 97 ) wurde von Frey [70] eine Aktivierungsenergie von $E_a$ = 44,5 kcal/mol bestimmt. Für die Strukturiso - merisierung von 1,1-Divinylcyclopropan ( 98 ) zum konjugierten 1-Vinyl - cyclopenten ( 99 ) erhielt man eine Aktivierungsenergie von 42,45 kcal/ mol. [68a]

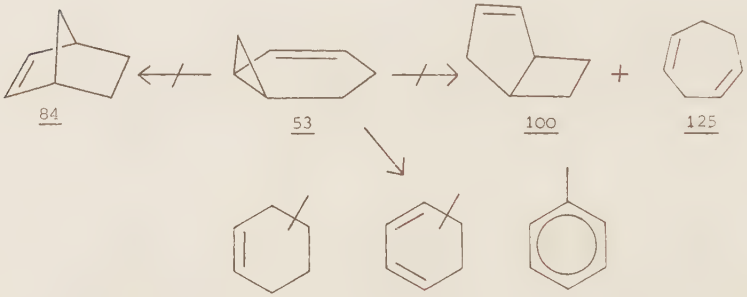
Wenn auch für 13 wegen katalytischer Komplikationen vor allem bei den tieferen Thermolysetemperaturen bisher keine exakten Aitivierungspara - meter bestimmt werden konnten, so lassen sich doch gute Anhaltspunkte hierfür aus den Geschwindigkeitskonstanten für die Gesamtabnahme von 13 bei höheren Temperaturen ableiten. Mit der vernünftigen Annahme von log A = 13,5 erhält man aus den k-Werten der vier höchsten Temperaturen (vgl. Tab. 5, S. 36) eine Aktivierungsenergie $E_a$ = 46,2 ± 0,7 kcal/mol. Dieser Wert übertrifft noch die für 96 [70] und 98 [68a] bestimmten Werte. Die für 13, 96 und 98 erhaltenen Aktivierungsenergien liegen erheblich höher als der Energiebedarf, der sich für die Homolyse einer der den Doppelbindungen benachbarten Cyclopropanbindungen dieser Systeme abschät - zen läßt. a)

---

a) Für den Bruch der C-1 - C-7 - Bindung in 13 läßt sich ein minimaler Wert von 33,0 kcal/mol abschätzen: 80,4kcal/mol($C_2$-$C_3$ Diss. von 2-Methylbutan) [67] - 27,6kcal/mol(Spannung von Cyclopropan) [93] - 19,8kcal/mol(Pentadienyl - stabilisierung [68-71]

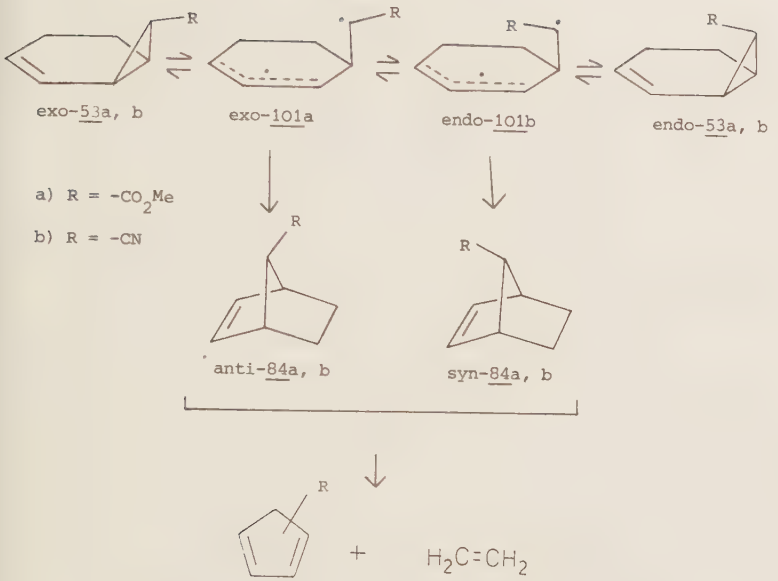
Für 98 ergibt sich die Beteiligung von Diradikalen auch aus den gemessenen sekundären kinetischen D-Isotopeneffekten.[68]

In Zusammenhang mit den Umlagerungen von 13 sind Ergebnisse von Interesse, die aus den Thermolysen verwandter Bicyclo[n.1.0]alk-2-ene gewonnen wurden.

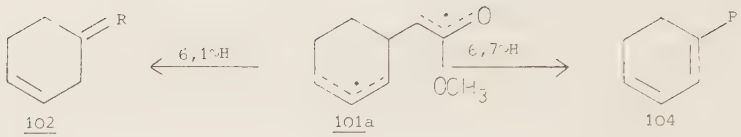



| | | | |
|---|---|---|---|
| 300° C: | 0 | 4% | 4% |
| 500° C: | 25% | 43% | 32% |

Mironov[94] pyrolysierte Bicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 53 ) im Strömungssystem. Mit zunehmender Temperatur wurden zwischen 300 und 500° C mit steigender Tendenz Toluol, Methylcyclohexene und Methylcyclohexa-1,3-dien gebildet. Bicyclo[3.2.0]hept-2-en (100), Cycloheptadien und Bicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 84 ) sowie dessen Retro-Diels-Alder-Produkt Cyclopentadien wurden nicht beobachtet. Hinweise auf die beiden denkbaren Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerungen oder eine 1,5-Homodienyl-H-Verschiebung liegen demnach nicht vor. Offenbar erfolgt die Produktbildung aus 53 ausschließlich über eine einleitende Homolyse der C-1 - C-7 - Bindung und anschließende Wasserstoffverschiebungen.

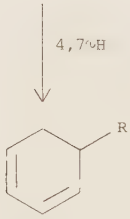



Weitere direkte Hinweise auf einen C-1 - C-7 - Bindungsbruch im Bicyclo [4.1.0]hept-2-en-System ergeben sich aus Thermolyseergebnissen von Deri - vaten, die an C-7 radikalstabilisierende Substituenten tragen. Schon früh untersuchten Berson und Hand [95] das Verhalten der Carbomethoxy-Ver - bindungen 53a. Bei Temperaturen um 300° C wurde eine schnelle Isomeri - sierung endo-53a ⇌ exo-53a beobachtet. Bei höherer Temperatur ergab exo-53a neben wenig Rückreaktion zu endo-53a ein komplexes Produktge - misch, in dem viel der Carbomethoxycyclopentadiene nachgewiesen wurde. Die beobachtete Epimerisierung von C-7 in 53a wurde auf eine Beteiligung der Diradikale 101a zurückgeführt. Hinweise auf die intermediäre Bildung von [3.2.0]hept-2-en-Derivate wurden nicht gefunden. Eine weitere Stütze für intermediäre Diradikale 101a sind die nachgewiesenen Wasserstoff-ver - schobenen Produkte 102, 103 und 104.




102 101a 104

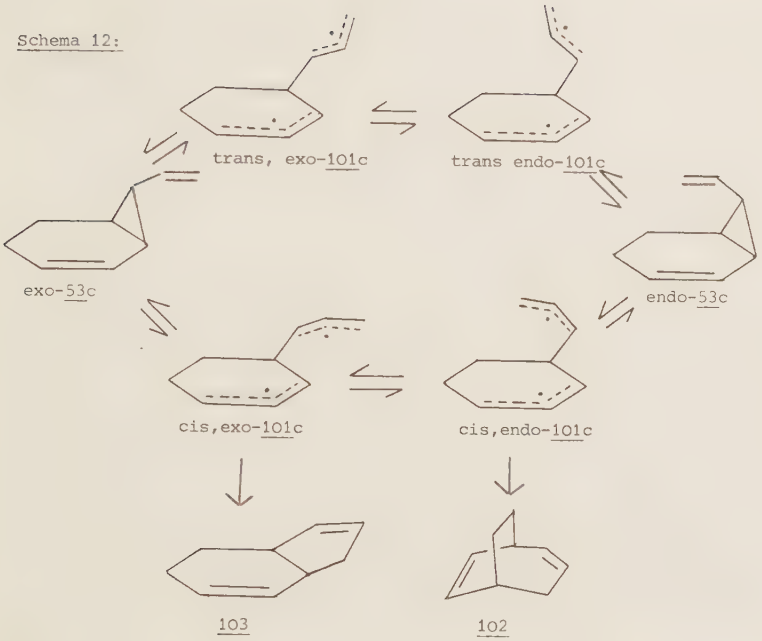
R = $CHCO_2CH_3$




103

Am Beispiel der 7-Cyano-Verbindungen 53b konnten Klärner und Markwitz [96] kürzlich zeigen, daß beide Epimere im Temperaturbereich von 210 - 308° C in der Gasphase einerschnellen, reversiblen Diastereomerisierung exo-53b $\rightleftharpoons$ endo-53b unterliegen. Diese ließ sich ausgehend von endo-53b mit den Arrhenius-Gleichungen $k(\text{exo-53b} \rightarrow \text{endo-53b}) = (2{,}37 \pm 2{,}02)\ 10^{13} \exp(-38{,}85 \pm 0{,}65 \text{kcal/mol})/RT\ s^{-1}$ und $k(\text{endo-53b} \rightarrow \text{exo-53b}) = (2{,}93 \pm 2{,}07)\ 10^{13} \exp(-38{,}13 \pm 0{,}56 \text{kcal/mol})/RT\ s^{-1}$ beschreiben. Bei den höheren Temperaturen und längeren Thermolysezeiten erfolgte eine irreversible Umlagerung zu den Norbornenen anti-84b und syn-84b, die sich damit hier im Gegensatz zu den Estern 84a nachweisen ließen. Die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung exo, endo-53b → anti,syn-84b erfolgte mit einer Geschwindigkeit $k = (1{,}11 \pm 0{,}26)10^{13} \exp(-42{,}30 \pm 0{,}22 \text{kcal/mol})/RT\ s^{-1}$. Erst bei höherer Temperatur und/od. längeren Thermolysezeiten traten Produkte auf, denen die Struktur der Retro-Diels-Alder-Komponenten aus den [2.2.1]-Systemen, Cyclopentadien und Ethylen, zugeordnet wurde. Die Epimerisierung exo-53b $\rightleftharpoons$ endo-53b sollte auch hier vorwiegend über einen Reaktionsweg erfolgen, der durch Bruch der peripheren C-1 -C-7 - Bindung in 53b eingeleitet wird und nach Rotation im Diradikal 101b und Recyclisierung zum jeweiligen Epimeren führt. Ein Reaktionsverlauf über einen C-1 - C-6 Bindungsbruch in 53b ist weitgehend auszuschließen, wie auch das Nicht - auftreten von Siebenring- und [3.2.0]Produkten zeigt.

Schema 12:



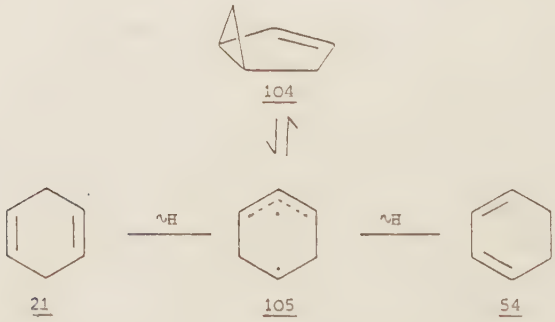

Schneider und Csacsko [97] berichten über die Gasphasen-Thermolyse der 7-Vinylsubstituierten-Verbindung exo-53c. Bei 160° C werden 99,2 ± 1% 102 und 0,8 ± 0,1% 103 erhalten. Diese Ergebnisse werden über die Di - radikale (vgl. Schema 12) interpretiert, die vorwiegend zur unter thermischen Bedingungen nicht nachgewiesenen cis-Divinylcyclopropan-Verbindung endo-53c cyclisieren. Bei photolytischer Generierung kann endo-53c be - obachtet werden. Oberhalb von 0° C unterliegt endo-53c einer irreversiblen schnellen Cope-Umlagerung zum stabilen Produkt 102. 103 sollte durch Cyclisierung aus cis, exo-101c entstanden sein. Produkte, die auf einen C-1 - C-6 - Bindungsbruch in 53c hinweisen könnten, werden nicht ange - führt.

Wie die Ergebnisse der Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-Derivate 53a - 53c zeigen, werden Umlagerungen in ihnen offenbar ausschließlich mit einer Homolyse der C-1 - C-7 - Bindung eingeleitet. Dieses steht in Gegensatz zu dem von uns untersuchten thermischen Verhalten von 13. Wie die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte 7, 20 und der Siebenringverbindungen aus 13 zeigt, kon - kurrieren in 13 C-1 - C-7 und C-1 - C-6 - Bindungsbruch erfolgreich miteinander. Dieser Unterschied ist jedoch verständlich, da die aus 13

resultierenden Diradikale 12 und 18 von vergleichbarer Stabilität sind (s. S.60 ). In 53a - 53c hingegen ergibt nur der C-1 - C-7 - Bindungs - bruch ein stark stabilisiertes Diradikal 101. Eine C-1 - C-6 - Homolyse in 101a-101c kann nur durch die endocyclische Doppelbindung erleichtert werden. Die elektronenziehenden Substituenten "R" an C-7 sollten den Bruch der den Substituenten gegenüberliegenden Cyclopropan-Bindung eher erschweren.[98]

Die Produkte der Strukturisomerisierung von 53a und 53b, die Bicyclo[2.2.1] Verbindungen 84a und 84b werden irreversibel gebildet; bei wenig erhöhter Temperatur zerfallen sie leicht im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion. Im Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerungsprodukt 7 aus 13 ist die (4+2)-Cycloreversion jedoch wegen der größeren Instabilität des Frag - mentierungsproduktes Allen erschwert. Daher kann im Fall von 7 die Rück - reaktion, eine Cyclopenten-Vinylcyclopropan-Isomerisierung zu dem thermo - dynamisch nur wenig instabileren 13 beobachtet werden.

Die diskutierten Ergebnisse der thermischen Umlagerungen der Bicyclo[n.1.0] alkene 13, 53a -53c sollen den Umlagerungsergebnissen des nächst niedrigeren und nächst höheren Bicyclo[n.1.0]alk-2-en gegenübergestellt werden.



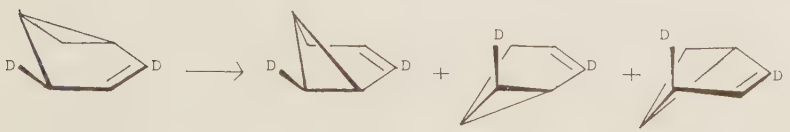

104 21 105 54

Das nächst niedrigere [n.1.0]-Homologe, Bicyclo[3.1.0]hex-2-en ( 104 ), unterliegt bei hohen Temperaturen einer Cyclopropan-Propen-Isomerisierung zu 21 und 54. Die von Ellis und Frey[99] erhaltenen Aktivierungsparameter (104 → 21: log A=14,1; $E_a$ = 50,2kcal/mol; 104 → 54: log A = 14,3; $E_a$ = 50,2kcal/mol) entsprechen einem Reaktionsverlauf über ein Diradikal 105 als Zwischenstufe. 1,2-Wasserstoffverschiebung in 105 führt zu den Produkten 21 und 54. Daß 104 einer diesen Strukturisomerisierungen vor - gelagerten entarteten Vinylcyclopropan-Umlagerung unterliegt, zeigten als

erste Doering und Grimme [100] am Beispiel der Isomerisierung 104-6,6-$d_2$ → 104-4,4-$d_2$.

104-6,6-$d_2$ 104-4,4-$d_2$

Resultate nachfolgender Arbeiten mit Deuterium markierten, optisch aktiven α-Thujenen wurden dahingehend interpretiert, daß an den entarteten Bicyclo [3.1.0]hexen-Umlagerungen ein nicht-äquilibriertes, nicht planares Diradikal vom Typ 105 beteiligt ist. In einem solchen Diradikal 105 konkurriert die Recyclisierung erfolgreich mit einer Inversion des Sechsringes. [102] In einem Diradikal 105, das aus einem zweifach Phenyl-substituierten 104 generiert wurde, dominiert die Recyclisierung offenbar erheblich gegenüber einer konformativen Äquilibrierung desDiradikals 105. [103] Die Ergebnisse mit α-Thujen bestätigten Andrews und Cooke [104] am Bicyclo[3.1.0]-Stamm - system. Eine Racemisierung von optisch aktivem 104-2,4,4-$d_3$ erfolgte 1,33mal schneller als Deuterium-Äquilibrierung mit 104-2,6,6-$d_3$. Bedeut - ungsvoll in diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von Andrews und Cooke, daß die Thermolyse von 104-2,exo 4-$d_2$ zu einer ungleichen Verteilung der drei möglichen Umlagerungsprodukte führte.



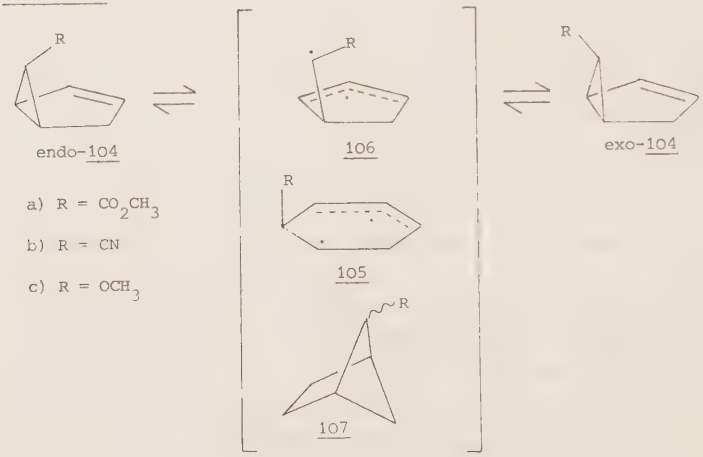

104-2,exo-4-$d_2$ 104-2,exo-6-$d_2$ 104-2,endo-4-$d_2$ 104-2,endo-6-$d_2$

Die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung der bisher angeführten Bicyclo - [3.2.0]hexene erfolgen offenbar ausschließlich unter Beteiligung der endocyclischen C-1 - C-5 - Cyclopropanbindung.

Ein anderes Bild ergibt sich für die Isomerisierungen von Bicyclo[3.1.0] -

hex-2-enen, die an C-6 radikalstabilisierende Substituenten tragen.

Schema 13:

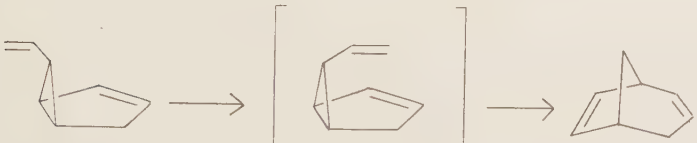



Bei der thermisch induzierten Epimerisierung von optisch aktiven endo-Ester endo-104a erhielt Garin [105] ein Epimer 104a, das teilweise racemisiert war, während reisoliertes Startmaterial keine Veränderung seiner optischen Reinheit zeigte. Aus diesem Ergebnis leitete der Autor mit Hilfe der relativen Konfigurationen der beiden Ester ab, daß die Epimerisierung von 104a durch Konkurrenz des peripheren und des endocyclischen Bindungsbruchs über die Diradikale 106 und 105 im Verhältnis von C-1 - C-6 : C-1 : C-5 = 69 :31 erfolgte. Infolge fehlender Markierung im Fünfring von 104a waren Aussagen über eine Beteiligung der thermodynamisch instabileren Bicyclo - [2.1.1]hexene 107 nicht möglich.

Ein Nachweis der Beteiligung von 107 gelang jedoch kürzlich Markwitz.[96] Aus den Ergebnissen der Thermolyse der epimeren Carbonitrile 104b konnte abgeleitet werden, daß die Isomerisierung endo-104b $\rightleftharpoons$ exo-104b unter Beteiligung aller drei in Schema 13 skizzierten Reaktionswege ver - läuft: a) bevorzugt durch peripheren Bindungsbruch, eingeleitet über ein Diradikal 106b; b) bei drastischeren Reaktionsbedingungen auch unter Be -

teiligung des zentralen Bindungsbruches über 105b, wie aus der partiellen Racemisierung von optisch aktiven 104b abgeleitet; c) unterge - ordnet unter Beteiligung der Bicyclo[2.1.1]hexene 107b. Dieses Ergebnis ergab sich aus der Positionsänderung einer Deuterium-Markierung im Fünf - ring von 104b.

Aus den Thermolyseresultaten der optisch aktiven Methoxy-Verbindungen 104c erhielt Zeppenfeld [106] ein Verhältnis von zentralem zu peripheren Bindungsbruch von 63 : 37%.



exo-104 d endo-104 d 108

Bei der Thermolyse der exo-Vinyl-Verbindung exo-104d fanden Baldwin und Gilbert [107] eine Epimerisierung von C-6 nur durch Bruch der C-1 - C-6 - Cyclopropanbindung. Das gebildete Epimer endo-104d unterliegt einer schnellen Cope-Umlagerung zu Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien ( 108 ).

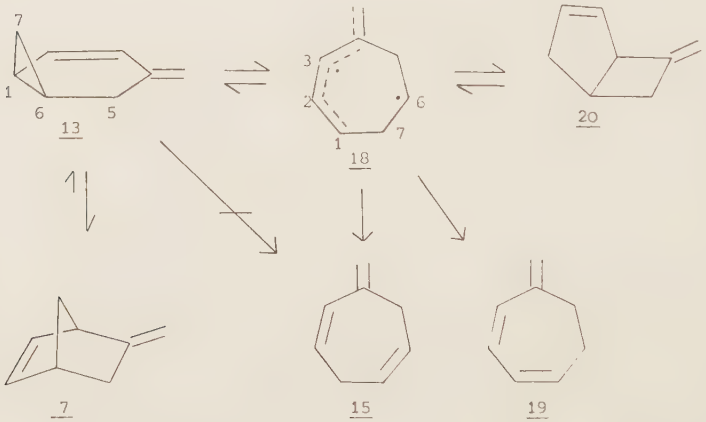
Ein Vergleich der angeführten Ergebnisse der thermischen Umlagerungen der Bicyclo[3.1.0]hexene macht deutlich, daß diese bevorzugt über eine Homo - lyse der peripheren Cyclopropanbindung isomerisieren, wenn sie an C-6 radikalstabilisierende Gruppen tragen. Ohne eine solche Substitution er - folgt Isomerisierung über einen zentralen Bindungsbruch in Form einer pseudo-entarteten Vinylcyclopropan-Umlagerung des [3.1.0]-Systems.

In der Literatur beschriebene Thermolyseergebnisse des gegenüber unserem System nächst höheren [n.1.0]-Homologen, Bicyclo[5.1.0]oct-2-en, werden im folgenden Kapitel in Zusammenhang mit der Bildung der Siebenring-Produkte aus 13 diskutiert.

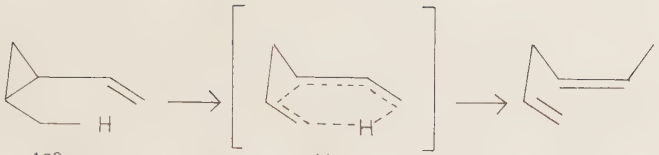
4.2.2. Bildung von Siebenring-Produkten aus 13

Unter den Bedingungen der Vakuum-Blitz-Thermolyse (T = 600° C) von 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) wurden nach 15,4% Umsatz unter den Produkten 6,0% 6-Methylencyclohepta-1,4-dien ( 15 ) und 4,5% 5-Metyl - encyclohepta-1,3-dien ( 19 ) gefunden. 15 (5,5%) und 19 (10,8%) wurden neben 13 (36,2%) auch unter den Produkten der Blitz-Thermolyse von 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 ) (T = 700° C; 53% Umsatz) erhalten.

Schema 14:




Für die Bildung der Methylencycloheptadiene 15 und 19 müssen vor allem die in Schema 14 skizzierten Reaktionswege in Betracht gezogen werden. Beide Cycloheptadiene können durch Wasserstoffverschiebung aus dem Di - radikal 18 entstehen, das durch C-1 - C-6 - Homolyse in 13 generiert wird. Wasserstoffverschiebung in 18 von C-7 nach C-1 führt zu 15, von C-7 nach C-6 zu 19. Eine Bildung von 15 über eine 1,5-Homodienyl-Wasser - stoffverschiebung in 13 kann jedoch von vorneherein nicht ausgeschlossen werden.



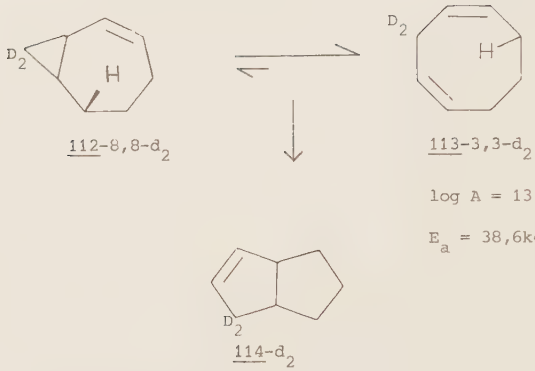

109 110 111

$\log A = 11{,}03$; $E_a = 30{,}2$kcal/mol [108]
$\log A = 10{,}95$; $E_a = 31{,}1$kcal/mol [109]

Von cis-2-Methyl-1-vinylcyclopropan ( 109 ) ist bekannt, daß es thermisch leicht in einer konzertierten, Woodward-Hoffmann erlaubten Reaktion in cis-1,4-Hexadien ( 111 ) umlagert. [108, 109] Voraussetzung zur Erreichung des erforderlichen Übergangszustandes 110 ist eine cisoide Konformation der Vinylgruppe in 109. Wie für das Stammsystem 109 angedeutet, stellen 1,5-Homodienyl-H-Verschiebungen ganz allgemein erhebliche geometrische Anforderungen an das jeweilige Substrat.[17, 110 - 113]

Ist die Vinylgruppe von 109 Teil eines Ringes, so ist ihre Beweglichkeit in Abhängigkeit der Ringgröße mehr oder weniger eingeschränkt. Aus den Resultaten der Umlagerungen von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en ( 104 ) und Bicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 53 ) ergeben sich keine Anhaltspunkte für eine 1,5-Homodienyl-H-Verschiebung (vgl. Kap. 4.2.1.). Grimme [114] konnte jedoch für das nächst höhere Homologe, Bicyclo[5.1.0]oct-2-en ( 112 ), zeigen, daß sich dieses bei ca. 200° C über eine 1,5-Homodienyl-H-Verschiebung reversibel in 1,4-Cyclooctadien ( 113 ) umlagert. Das Markierungsexperiment mit 112-8,8-$d_2$ schließt hier eine Cyclopropanringöffnung gefolgt von einer vicinalen Wasserstoffverschiebung aus. Erst bei hohen Temperaturen wird aus dem Gleichgewicht 112 $\rightleftharpoons$ 113 über eine Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung das Bicyclo[3.3.0]octen 114 gebildet.

Schema 15:




112-8,8-$d_2$ ⇌ 113-3,3-$d_2$

log A = 13,34

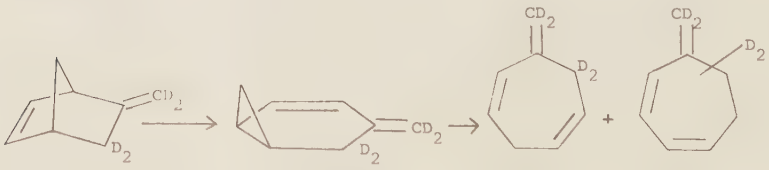
$E_a$ = 38,6kcal/mol

114-$d_2$

Für 112 läßt sich in der günstigsten Konformation für eine 1,5-Homodienyl-H-Verschiebung aus Dreiding-Modellen ein Abstand von exo-H-6-C-3 ~ 250pm abschätzen. Diese Entfernung ist ca. 50pm größer als im Stammsystem 109. Für unser System 13 mißt man einen gegenüber 112 nochmals um ca. 40 - 50pm erhöhten Abstand (13: exo-H-5-C-3 ~ 290 - 300pm). Dieser etwas größere Abstand und eine etwas geringere Flexibilität von 13 gegenüber 112 könnte jedoch energetisch dadurch kompensiert werden, daß das zu übertragende Wasserstoffatom in 13 allylständig ist.

Eine Entscheidung zwischen den Reaktionswegen 13 → 15 und 13 → 18 → 15 ergibt sich jedoch aus den Resultaten der Blitzthermolyse von 7-$d_4$.

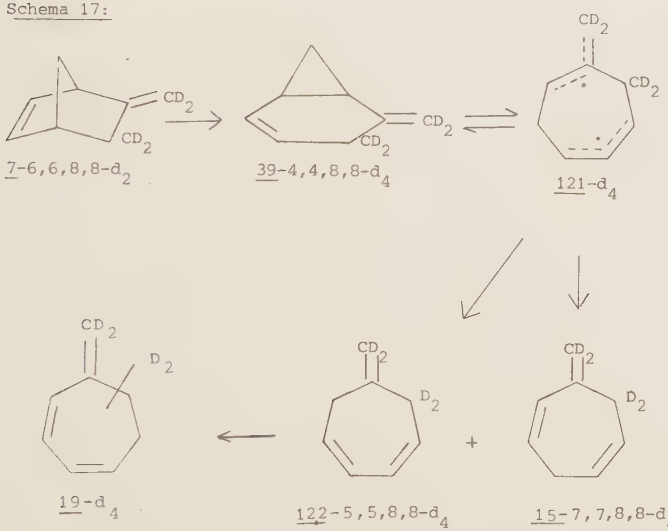
Schema 16:




7-6,6,8,8-$d_4$ → 13-5,5,8,8-$d_4$ → 15-7,7,8,8-$d_4$ + 19-$d_4$

Eine Bildung von 15 und 19 auch von 7 ausgehend erscheint nur über ein [4.1.0]-System plausibel. Aus 7-6,6,8,8-$d_4$ wurde ausschließlich 13-5,5,8,8-$d_4$ und 15-7,7,8,8-$d_4$ erhalten. Trotz der Allylposition des C-5-Wasserstoffs in 13, scheidet die Beteiligung einer 1,5-Homodienyl-H-Verschiebung bei der Bildung von 15 aus 13 innerhalb der Analysengenauigkeit aus. Als wahrscheinlichster Reaktionsweg bietet sich damit die Folge 13 → 18 → 19 an.

Schema 17:




7-6,6,8,8-$d_2$ 39-4,4,8,8-$d_4$ 121-$d_4$

19-$d_4$ 122-5,5,8,8-$d_4$ 15-7,7,8,8-$d_4$

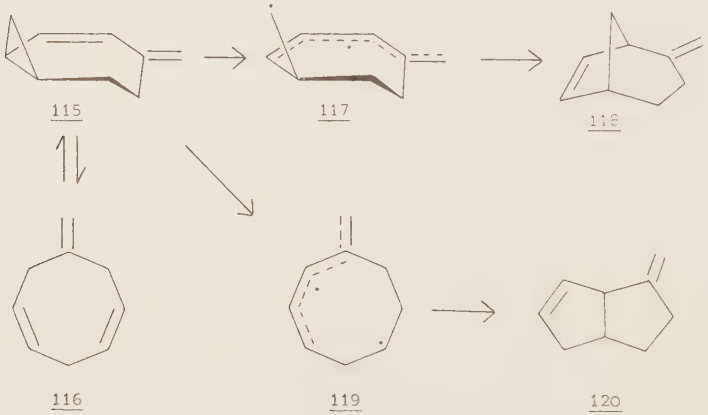
Untergeordnet können 15 und 19 mit gleichem Resultat hinsichtlich der Markierung auch über das zu 13 doppelbindungsisomere [4.1.0]-System 39 und ein aus ihm generiertes Diradikal 121 entstanden sein.

122 19

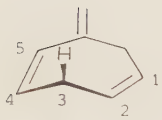
Eine Verteilung der Deuterium-Markierung im Ring von 19-$d_4$ auf beide endocyclischen Methylen-Positionen sowie die olefinischen Positionen C-3 und

C-4 in 19-$d_4$ ist durch eine schnelle 1,5-Wasserstoffverschiebungen ver - ständlich. 19 und 122 unterliegen bei 200° C einer schnellen wechselseitigen Isomerisierung. Das Gleichgewicht 19 ⇌ 122 liegt zu ca. 99% auf der Seite des stabileren durchkonjugierten Isomer 19. [115]

Schema 18:

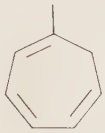



Von besonderem Intresse ist ein Vergleich zwischen dem Verhalten des von uns untersuchten 13 und dem von Paquette [64] untersuchten 4-Methylen[5.1.0] oct-2-en. 115 wurde im Strömungssystem zwischen 365° und 575° C thermo - lysiert. Hauptprodukt bei den tieferen Temperaturen ist 7-Methylen-1,4-cyclooctadien ( 116 ), das Resultat einer in diesem System reversiblen 1,5-Homodienyl-H-Verschiebung. Dieses Verhalten von 115 entspricht dem von Grimme´s System 112, steht aber im Gegensatz zum Verhalten von 13. Bei den höheren Temperaturen wurden aus 115 die Produkte der beiden möglichen Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerungen, 118 und 120, über die Diradi - kale 117 und 119 gebildet. Bei 495° C erhielt man nach 92% Umsatz von 115 ein Produktverhältnis von 116 : 118 : 120 = 24 : 27 : 39. Während bei der Thermolyse von 115 die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerungsprodukte 118 und 120 wegen ihrer größeren thermodynamischen Stabilität irreversibel gebildet werden, stehen die entsprechenden Umlagerungsprodukte 7 und 20 von 13 mit letzteren im einem reversiblen Gleichgewicht.




15



79

Die bei den statischen Thermolysen von 13 erhaltenen Methylcyclohepta - triene 79 - 82 sind sicher weitgehend katalytisch aus den Methylencyclo - heptadienen 15 und 19 generiert worden. Eine teilweise Bildung von zu - nächst 1-Methylcycloheptatrien ( 79 ) aus 15 über eine 1,5-Wasserstoff - verschiebung kann jedoch nicht rigoros ausgeschlossen werden. Thermische 1,5-Wasserstoffverschiebungen über eine transoid-fixierte 1,3-Butadien - einheit sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden. 15 sollte jedoch eine Konformation einnehmen können, in der der bisallylische Wasserstoff an C-3 dem Ende der Butadieneinheit nahe kommt, ohne daß die Konjugation im Dienteil ganz verloren geht. Nachweis oder Ausschluß eines solchen Re - aktionsweges erfordert jedoch zusätzliche Markierungsexperimente.

## 4.3. Mechanistische und energetische Diskussion der Umlagerungen von 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 )

Wie die Thermolysen von 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 ) in der Gasphase (stationär) zeigten, unterliegt 20 im Temperaturbereich von 192 - 236° C sauber einer Cyclopenten-Vinylcyclopropan-Umlagerung zu 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en. Nach >95% Umlagerung von 20 werden als Folgeprodukte von 13 geringe Mengen (<3%) von 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 ) und von den isomeren Methylcycloheptatrienen ( 79 - 82 ) gefunden.

Die Isomerisierung 20 → 13 ließ sich unter den angegebenen Reaktionsbedingungen als eine irreversible Reaktion 1.Ordnung mit den Aktivierungsparametern log A = 13,48 und $E_a$ = 40,65kcal/mol beschreiben. Aus den Thermolyseergebnissen von 13 konnte eine thermodynamische Stabilitätsdifferenz zwischen 20 und 13 von ΔΔG = 5,4kcal/mol abgeschätzt werden. Ein Gleichgewicht 20 ⇌ 13 liegt daher zu >99% auf der Seite von 13 (vgl. Tab. 4, S. 35). Wie bereits bei der Umlagerung von 13 diskutiert, sollte die Isomerisierung 20 → 13 über ein Diradikal 18 verlaufen, das durch Homolyse der C-1 - C-5 - Bindung in 20 gebildet werden kann.

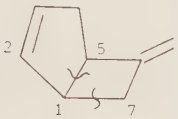
20 18 13

Die energetische Vereinbarkeit mit einem diradikalischen Reaktionsverlauf für die Reaktion 20 → 13 zeigt eine grobe Abschätzung des Energiebedarfs von ca. 28 - 30kcal/mol für einen C-1 - C-5- Bindungsbruch in 20, der damit erheblich niedriger liegt als die gemessene Aktivierungsenergie. [a] Unbe -

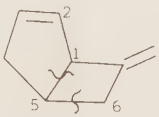
---

a) Der abgeschätzte Wert resultiert aus: 78,2kcal/mol(Dissoziationsenergie der C-2 - C-3 - Bindung in 2,3-Dimethylbutan) [67] - 19 - 20kcal/mol (PSE) [69 - 71] - 35kcal/mol(abgeschätzte $E_s$ von 20) [116] + 5,7kcal/mol [verbleibende $E_s$ des 7-Rings, Mittelwert aus 1,3,5-Cycloheptatrien($E_s$ = 4,7kcal/mol) und 1,3-Cycloheptadien($E_s$ = 6,6kcal/mol)] [116]

kannt ist, inwieweit frei werdende Ringspannung von 20 und/oder die volle Pentadienylstabilisierungsenergie bereits im Übergangszustand der Re - aktion zur Verfügung steht.

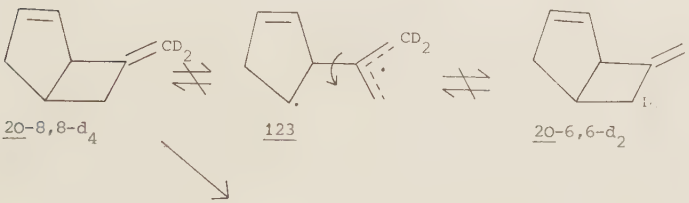



6




20

Im zu 20 doppelbindungsisomeren 6 kann sowohl ein zentraler C-1 - C-5 - als auch ein peripherer C-1 - C-7 - Bindungsbruch potentiell zu Diradi - kalen führen, deren beide radikalischen Zentren allylstabilisiert sind. In 6 beobachtet man aus konformativen Gründen jedoch nur eine periphere C-1 - C-7 - Bindungslösung, die zur entarteten und strukturellen Iso - merisierung des Systems 6 führt. [11, 12] In 20 sollten analoge Bindungs - brüche energetisch sehr unterschiedliche Diradikale ergeben: Homolyse der peripheren C-5 - C-6 - Bindung in 20 generiert ein Diradikal 123, in dem nur ein radikalisches Zentrum eine Allylstabilisierung erfährt. Ein Di - radikal 123 sollte daher gegenüber 18, das aus einem C-1 - C-5 - Bind - ungsbruch in 20 resultiert, mindestens um die Differenz von Pentadienyl - und Allylstabilisierungsenergie energetisch benachteiligt sein.

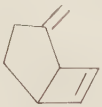
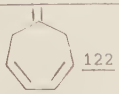



20-8,8-$d_4$ 123 20-6,6-$d_2$

13-8,8-$d_2$

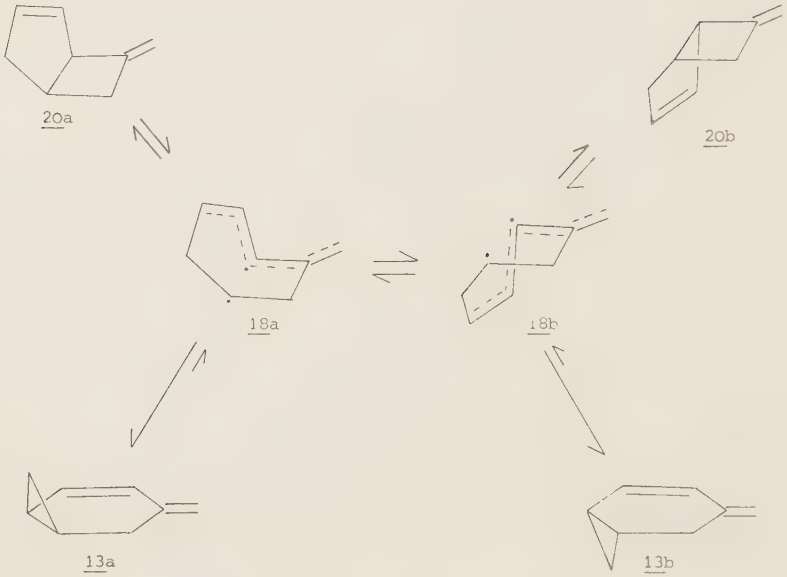
Wie erwartet, konnten auch nach >70% Umsatz bei der Thermolyse des spezi - fisch Deuterium-markierten 20-8,8-$d_2$ im reisolierten Startmaterial keine Anzeichen für eine entartete Umlagerung 20-8,8-$d_2$ ⇌ 20-6,6-$d_2$ gefunden werden. Als Produkt von 20-8,8-$d_2$ wurde ausschließlich das Cyclopenten-Vinylcyclopropan-Umlagerungsprodukt 13-8,8-$d_2$ erhalten.

Tab. 16 : Kinetische Parameter der Thermolyse von Bicyclo[3.2.0]heptenen

| Edukt | Produkt | $E_a$[kcal/mol] | log A | Lit. |
|---|---|---|---|---|
| 100 | 84 | 49,6 (Gasphase) | 14,88 | 120 |
| 124 | 125 | 45,5 (Gasphase) | 14,3 | 117 |
| 126 | 127 | 39,5 (Gasphase) | 14 | 121 |
| 20 | 13 | 40,3 (Gasphase) | 13,3 | diese Arbeit |
| 6 | 7 | 39,6 (Gasphase) | 13,7 | 12 |
|  128 |  122 19 | 37,8 (Gasphase) | 13,6 | 115 |

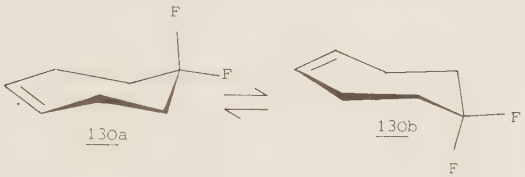
Die für die Strukturisomerisierung 20 → 13 in dieser Arbeit erhaltenen Aktivierungsparameter ergänzen die bisher bekannten Daten für thermische Strukturisomerisierungen verwandter Bicyclo[3.2.0]-Systeme. Vergleicht man die für 20 gemessene Aktivierungsenergie mit der für die Isomerisierung von Bicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 100 ), so ergibt sich aus der Einführung des exo-Methylensubstituenten eine Absenkung der Aktivierungsenergie von $\Delta E_a$ = 9,0kcal/mol. Berücksichtigt man eine um $\Delta E_s$ ~ 1,9kcal/mol [116] höhere Ringspannung gegenüber dem Cyclobutan in 124, so erniedrigt sich die konjugative Stabilisierung des Übergangszustands der Umlagerung von 20 gegenüber dem von 100 um 7,1kcal/mol. Ein ähnlicher Vergleich zwischen 124 [117] und 128 [115] ($\Delta E_a$ = 7,7kcal/mol) ergibt unter Berücksichtigung der Spannungsdifferenz der beiden Fünfringe in diesen Systemen ($\Delta E_s$ = 0,9kcal/mol) [116] eine fast identische konjugative Stabilisierung des Übergangszustands von 6,8kcal/mol. Für Bicyclo[2.2.0]hex-2-en [119] und 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en ( 129 ) [118] errechnet sich aus den gemessenen Aktivierungsenergien ein $\Delta E_a$ = 7,3kcal/mol. Die Ring - öffnungen der bicyclischen Cyclobutene 124 [117] und 126 [121] ergeben ein $\Delta E_a$ = 6,0kcal/mol. Die für die exo-Methylen-substituierten Verbindungen 20, 128 und 129 erhaltenen konjugativen Stabilisierungen der Übergangs - zustände sind nahezu von gleicher Größe. Postuliert man für die Ring - öffnungen dieser drei Systeme und ihrer Vergleichsverbindungen diradi - kalische Reaktionswege, so entspräche der gemessene Energieunterschied von ca. 7kcal/mol der Differenz zwischen einer Pentadienyl- und einer Allyl - stabilisierung. Der erhaltene Wert steht in guter Übereinstimmung mit Daten, die aus Literaturangaben für die Pentadienyl- [69 - 71] und Allyl- stabilisierung [66, 67] abgeleitet werden können. Dies ist insbesondere für 128 bemerkenswert, weil für eine Cyclobutenringöffnung ein konzertierter, konrotatorischer Reaktionsweg nicht vollkommen ausgeschlossen ist. [115] Für 6 findet man im Vergleich zu 100 ein $\Delta E_a$ = 10kcal/mol. Bei der Strukturisomerisierung von 6 wird im Gegensatz zu 20 jedoch eine periphere Bindung gelöst unter Ausbildung eines Bisallyl-Diradikals 10. [11, 12]

Schema 19:




Das für die reversible Strukturisomerisierung 20 ⇌ 13 postulierte Diradikal 18 sollte nach Dreiding-Modellen in zwei Vorzugskonformationen vorliegen können. Diese durch 18a und 18b angedeuteten Konformationen sollten durch eine substantielle Energiebarriere voneinander getrennt sein. Die Höhe dieser Barriere in 18 ist unbekannt. Anhaltspunkte hierfür können in den gemessenen Barrieren für die konformative Umwandlung strukturell verwandter, geschlossenschaliger Moleküle gesehen werden. So wurde für die Barriere der Ringinversion in unsubstituiertem 1,3,5-Cycloheptatrien ( 127 ) ein Wert von 6,3kcal/mol bestimmt. [123] Im 5,5-Difluorcycloheptен ( 130 ) [124] erfordert die konformative chair ⇌ chair-Umwandlung 130a ⇌ 130b eine Aktivierungsenergie von $E_a$ = 7,7 ± 0,4kcal/mol. Für 18, das vier konjugierte und ein isoliertes $sp^3$-Zentrum im Siebenring enthält, sollte man eine Barriere erwarten, die eher etwas niedriger liegt als in 127.

127a 127b



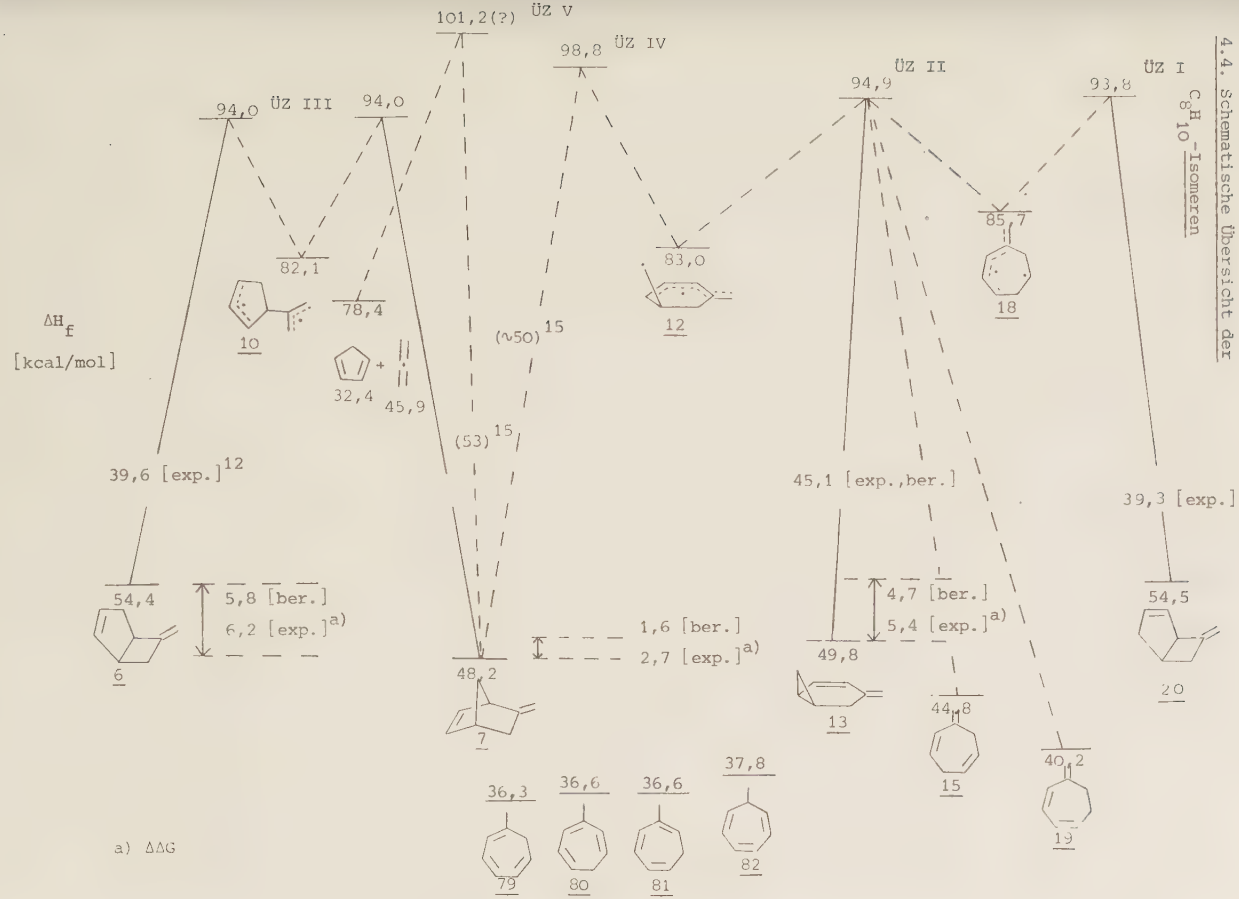

130a 130b

Ist die konformative Barriere in 18 von gleicher Größenordnung oder höher als der Energiebedarf für die Cyclisierung 18 → 13, dann sollte die Bildung von 13 stereoselektiv erfolgen. Eine kleine Barriere für die konformative Äquilibrierung in einem Sechsring-Diradikal wurde auch für die hohe Stereoselektivität der nicht konzertierten, entarteten, thermischen Vinyl-Cyclopropan-Umlagerung von (-)-2,2,3-Trideutero-$\Delta^3$-thujen verantwortlich gemacht, [102] (vgl. auch: Lit. 88b, 103).

Erste qualitative Aussagen darüber, ob ein bei den Thermolysen von 20 durchlaufendes Diradikal 18 konformativ äquilibriert ist und ob 18 wieder zu 20 recyclisieren kann, ergeben sich aus den Ergebnissen der Thermolysen von optisch aktivem (-)-20. Wie in Kapitel 3.3.3. beschrieben erweist sich das Produkt der Strukturisomerisierung von (-)-20 als ein noch optisch aktives (-)-13. (-)-13 sollte unter den hier verwandten Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil sein. Die Drehwerte von (-)-13 nahmen jedoch mit zunehmendem Ausmaß der Strukturisomerisierung 20 → 13 ab. Mit zunehmender Thermolysezeit unterlag (-)-20 einer gegenüber seiner Strukturisomerisierung ca. 10mal langsameren Racemisierung. Diese Ergebnisse zeigen, daß das postulierte Diradikal 18 nicht äquilibriert ist. Die oben geführte Diskussion einer konformativen Barriere 18a ⇌ 18b findet damit eine Stütze. In 18 konkurriert die Recyclisierung zu 13 erfolgreich mit seiner Ringinversion. Aus einem Enantiomeren 20a (vgl. Schema 19 ) sollte nach Homolyse der C-1 - C-5 - Bindung zunächst ein

Diradikal mit der Konformation 18a generiert werden. Im Komformeren 18a besitzen die p-Orbitale an C-3 und C-5 eine geometrisch günstige An - ordnung für eine Cyclisierung zum Strukturisomer mit der Konfiguration 13a. Die für (-)-20 beobachtete gegenüber seiner Racemisierung schnellere Strukturisomerisierung zu (-)-13 wird damit verständlich. Die Abnahme der enantiomeren Reinheit von (-)-13 mit zunehmendem Umsatz von (-)-20 findet in der langsamen Racemisierung des Startmaterials eine Erklärung. Da die absoluten Konfigurationen von 13 und 20 sowie die enantiomere Reinheit von 13 zur Zeit noch unbekannt sind, können quantitative Aussagen über die individuellen Geschwindigkeiten der im Schema 19 dargestellten Umwandlungen jedoch noch nicht gemacht werden.

## 4.4. Schematische Übersicht der $C_8H_{10}$-Isomeren



Zusammenfassend sollen die wechselseitigen Umlagerungen der in dieser Arbeit untersuchten $C_8H_{10}$-Isomeren mit bereits bekannten Ergebnissen auf einer schematischen Potentialenergie-Hyperfläche zusammengestellt werden (s. Schema 20; S. 83). Da experimentelle Daten nicht vorliegen, wurden Bildungsenthalpien der stabilen Verbindungen aus Gruppeninkrementen [93] und Spannungsenergien [93, a)] abgeschätzt. Die Enthalpien der Übergangs - zustände ergeben sich in Verbindung mit den gemessenen Aktivierungspara - metern.

Für 20 errechnet man mit $\Delta H_f^\circ$ ($E_s$-frei) = + 21,35kcal/mol und einer Span - nungsenergie von $E_s$ = + 33,1kcal/mol eine Bildungsenthalpie von $\Delta H_f^\circ$ ( 20 ) = + 54,5kcal/mol. Mit der gemessenen Aktivierungsenthalpie der Strukturisomerisierung 20 → 13 von $\Delta H^\ddagger$ = 39,3kcal/mol ergibt sich für den Übergangszustand für die Bildung des Diradikals 18 ein Wert von $\Delta H$ (ÜZ I) = 93,8kcal/mol. Für 13 errechnet sich eine Bildungsenthalpie von $\Delta H_f^\circ$( 13 ) = + 49,8kcal/mol [$\Delta H_f$( 13; $E_s$-frei) = + 17,4kcal/mol; $E_s$( 13 ) = + 32,4 kcal/mol]. Mit der aus experimentellen Daten für die Gesamtabnahme von 13 erhaltenen Aktivierungsenergie von $\Delta H^\ddagger$( 13 ) = 45,1 kcal/mol erreicht man ein Übergangszustands-Energieniveau von $\Delta H_f$(ÜZ II) = + 94,9kcal/mol.Dieser Wert ist von vergleichbarer Größe wie der des von 20 erreichten ÜZ I. Ein Übergangszustand für die Reaktion 13 → 15 + 19 sollte jedoch etwas höher liegen als für die Reaktion 13 → 20. Der Übergangszustand für die Reaktion 13 → 7 sollte energetisch in der Nähe von ÜZ II liegen. Der rechnerisch für die Stabilitätsdifferenz von 13 und 20 erhaltene Wert von $\Delta\Delta H_f$ = 4,7kcal/mol steht in guter Relation zu dem aus dem experimentel- len Gleichgewicht 13 ⇌ 20 im untersuchten Temperaturbereich ableitbaren Wert von $\Delta\Delta G$ = 5,4kcal/mol. Gleiches gilt für das Gleichgewicht 7 ⇌ 13, für das sich rechnerisch $\Delta\Delta H$ = 1,6kcal/mol und experimentell maximal $\Delta\Delta G$ = 2,7kcal/mol ergibt.

---

a) mit Schleyers "single-conformation"-Inkrementen [116] ergeben sich nur wenig modifizierte Werte, die keine Auswirkungen auf das qualitative Bild des Schemas haben

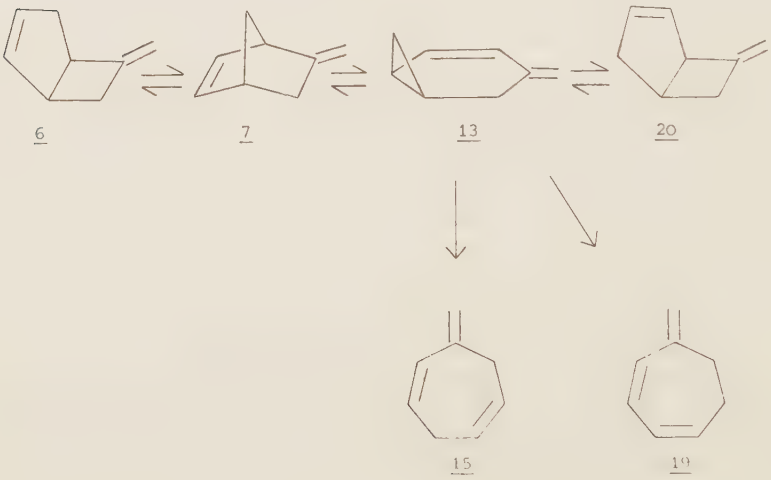
Ein anderer Einstieg in die Potentialhyperfläche der $C_8H_{10}$-Isomere kann von 6 aus erfolgen. Aus den bekannten Daten [11] für die Strukturisomerisierung 6 → 7 sind die im Schema skizzierten energetischen Zusammenhänge erhältlich. Früher abgeschätzte Aktivierungsparameter [15] für die C-7 - Epimerisierung von 7 und seinen Diels-Alder-Zerfall zu Cyclopentadien [$\Delta H_f^o$ = 32,4kcal/mol] [67] und Allen [$\Delta H_f^o$ = 45,9kcal/mol] [67] plaziert deren Übergangszustände ÜZ IV bzw. ÜZ V höher als ÜZ I - ÜZ III.

Für die Diradikale 10, 12 und 18, die als Zwischenstufen der Umlagerungen von 6, 7, 13 und 20 postuliert wurden, erhält man aus Inkrementen [93] Bildungsenthalpien, die generell erheblich tiefer liegen als die jeweils zu ihnen führenden Übergangszustände. Auf die Problematik energetisch tiefliegender Benson-Zwischenstufen [80, 88, 93] soll hier jedoch nicht eingegangen werden.

Die aus 13 erhaltenen Methylencyclohepta di ene 15 und 19 sind thermisch stabiler als alle beteiligten bicyclischen Verbindungen. Dies gilt in verstärktem Maß für die Methylcycloheptatriene 79 - 82.

## 5. Zusammenfassung

In früheren Arbeiten wurde das thermische Verhalten der gespannten Methylenbicycloheptene 6 und 7 detailliert untersucht. Eine entartete Umlagerung von 6 und 7 sowie die wechselseitige Isomerisierung 6 ⇌ 7 wurden mit der Beteiligung eines bei tiefen Temperaturen nicht-äqui - librierten Diradikals 10 erklärt. Ziel der vorliegenden Arbeit, war es zu untersuchen, in welchem Zusammenhang das thermische Verhalten der Methylenbicycloheptene 13 und 20 zum bereits bekannten Verhalten von 6 und 7 steht.



6 7 13 20 15 19

Die bis dahin unbekannten, gespannten Kohlenwasserstoffe 4-Methylen - bicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) und 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 ) wurden über mehrstufige Synthesesequenzen erhalten und eindeutig charakterisiert.

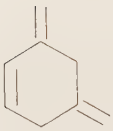
Das thermische Verhalten von 13 wurde in Lösung, stationärer Gasphase sowie unter Vakuum-Blitzthermolyse-Bedindungen untersucht. Als Um - lagerungsprodukte von 13 wurden in reversibler Reaktion die Bicyclen 7 und 20 sowie irreversibel die Methylencycloheptadiene 15 und 19 gebildet. Unter statischen Bedingungen (T = 236 - 273° C) erhielt man an Stelle von 15 und 19 alle Isomere von Methylcycloheptatrien, die sich unter den Reaktionsbedingungen im thermischen Gleichgewicht befanden. Im angeführten Temperaturbereich liegt das Gleichgewicht 13 ⇌ 20 zu >99% auf der Seite von 13, das Gleichgewicht 7 ⇌ 13 zu ca. 90% auf der Seite von 7. Aus dem Gleichgewicht 13 ⇌ 20 ergibt sich für diese Kohlenwasserstoffe eine Stabilitätsdifferenz von $\Delta\Delta G$ = 5,4kcal/mol zugunsten von 13. Aus der Annäherung an das Gleichgewicht 7 ⇌ 13 ließ sich eine maximale Stabilisierung von 7 gegenüber 13 von $\Delta\Delta G \sim 2{,}6$kcal ableiten. 13 erwies sich als sehr empfindlich gegenüber katalytischem Einfluß. In Gegenwart von Säure isomerisiert 13 ausschließlich zu 3-Methylcycloheptatrien ( 81 ).Exakte kinetische Parameter für die Um - lagerungen von 13 konnten daher noch nicht ermittelt werden. Aus der Geschwindigkeit für die Gesamtabnahme von 13 bei vier Temperaturen (T = 242 - 273° C) ließ sich mit der Annahme von log A = 13,5 eine Aktivierungsenergie von $E_a$ = 46,2 ± 0,7kcal/mol abschätzen. Die therm - ischen Reorganisationen von 13 wurden mechanistisch mit einem Reaktions - verlauf unter Beteiligung der stabilisierten Diradikale 12 und 18 beschrieben.

10

12

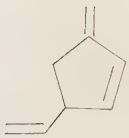
18

Die Vakuum-Blitzthermolyse von 7 oder 13 führt zu einem qualitativ gleichen Produktspektrum. Die präparative Blitzthermolyse von 7 erwies sich als ein attraktiver Zugang zu 13, insbesondere da 7 im Gegensatz zu 13 gut zugänglich ist. Unter den Produkten von 7 wurden neben dem Hauptprodukt 13 sowie 6, 20, 15 und 19 die Kohlenwasserstoffe 39, 17 und 16 charakterisiert.



17

39



16

Die Blitzthermolyse des spezifisch Deuterium-markierten 7-6,6,8,8-$d_4$ generierte spezifisch markiertes 13-5,5,8,8-$d_4$ und seine Folgeprodukte 15-$d_4$ und 19-$d_4$. Das $^1$H-NMR-spektroskopisch ermittelte ausschließliche Entstehen von 15-7,7,8,8-$d_4$ schließt seine Bildung aus 13 über eine potentielle 1,5-Homodienyl-H-Verschiebung aus und legt einen Reaktions - verlauf über ein Diradikal 18 und anschließende 1,2-Wasserstoffverschieb - ung nahe.

Die Thermolyse von 20 führt primär ausschließlich zu seinem Cyclopenten-Vinylcyclopropan-Umlagerungsprodukt 13. Die Isomerisierung 20 → 13 erwies sich als eine unkatalysierte, Druck unabhängige Reaktion. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit seiner Strukturisomerisierung läßt sich im Temperaturbereich von 192 - 236$^{\circ}$ C (8 Temperaturen) mit der folgenden Arrhenius-Gleichung beschreiben:

$\log k/s^{-1} = 13{,}33 \pm 0{,}05 - (168{,}59 \pm 0{,}47 kJ/mol)/RT \ln 10$ bzw.
$\log k/s^{-1} = 13{,}33 \pm 0{,}05 - (40{,}29 \pm 0{,}11 kcal/mol)/RT \ln 10$

Eine entartete Methylencyclobutan-Umlagerung in 20 wurde mit Hilfe des markierten Edukts 20-8,8-$d_2$ ausgeschlossen. Als Produkt wurde nur 13-8,8-$d_2$ nachgewiesen.

Die Umlagerung 20 → 13 wurde wiederum über das Diradikal 18 interpretiert. Aussagen, ob 18 unter den Thermolysebedingungen von 20 konformativ äquilibriert ist, wurden aus der Thermolyse von optisch aktivem (-)-20 erhalten. Das Thermolyse produkt 13 wird optisch aktiv erhalten. Jedoch nimmt seine enantiomere Reinheit mit zunehmendem Umsatz von (-)-20 ab. Gegenüber der Geschwindigkeit seiner Strukturisomerisierung unterliegt (-)-20 einer wesentlich langsameren Racemisierung. Ein Diradikal 18 ist damit unter diesen Bedingungen konformativ nicht - äquilibriert. Recycli -

sierung von 18 konkurriert offenbar erfolgreich mit seiner Ringinversion. Eine Bestimmung der Energiebarriere der Ringinversion in 18 erfordert jedoch noch weitere Untersuchungen.

Mit optisch aktivem (+)-6 wurde gezeigt, daß bei den Isomerisierungen von 6 ein zentraler Bindungsbruch nicht mit einer peripheren Bindungslösung, die zum Diradikal 10 führt, konkurrieren kann. Das Strukturisomer (+)-7 wird hierbei mit einer (+)-6 analogen enantiomeren Reinheit gebildet. Unabhängig synthetisiertes (+)-7 racemisiert unter den Thermolysebeding - ungen von (+)-6 nicht.

Die wechselseitigen Umlagerungen, der in dieser Arbeit behandelten isomeren Kohlenwasserstoffe $C_8H_{10}$ wurden in einem schematischen Energie - diagramm zusammengestellt.

# E X P E R I M E N T E L L E R  T E I L

## 6. Geräte und Betriebsbedingungen

### 6.1. Analytische Gaschromatographie

Gerät: Perkin-Elmer F 20 und F 22

Trägergas: Stickstoff, Eingangsdruck 0,3 - 2,0kp/$cm^2$

Detektor: FID (Flammenionisationsdetektor)

Durchfluß: ca. 1ml/min, Teilerverhältnis ca. 1: 150 bis 1 : 250

Nebenfluß: 100 - 200ml/min

Glaskapillarsäulen, Durchmesser 0,25 bis 0,4mm

A) 88m Carbowax 20-M + KOH (CW+KOH)

B) 70m Carbowax 20-M + KOH (CW+KOH)

C) 24,5m Carbowax 20-M + KOH (CW+KOH)

D) 80m Polypropylenglykol (PPG)

E) 72,8m Polypropylenglykol (PPG)

F) 102m 1,2,3-Tris-(2-cyanoethoxy)-propan

G) 40m Siliconöl OV 101

H) 38m Siliconöl OV 101

I) 40m Marlophen

K) 25m Marlophen

Die angegebenen Retentionszeiten sind gemessen vom Zeitpunkt der Ein - spritzung bis zum Maximum der Registrierung durch den Detektor. Die Produktanalyse erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben und/oder nach Abtrennung durch Spektren. Die relativen Ausbeuten wurden über die Flächenverhältnisse der Peaks ermittelt. Für die analytische Gaschromato - graphie standen dazu folgende Integratoren zur Verfügung:
Dialog 308 Computing Integrator, Perkin-Elmer Minigrator M-2,
Varian aerograph model 480.

6.2. Präparative Gaschromatographie

Gerät: Varian aerograph 90-P und 920 sowie APG [Firma Hupe+Busch (Karlsruhe)]

Trägergas: Helium

Durchfluß: 50 - 250ml/min

Nebenfluß: ca. 6 - 8ml/min

Detektor: WlD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor)

Säulen: a) gepackte Stahlsäulen

L) 4m Carbowax 20-M, 20% auf Chrom. P 60/80

M) 20' FFÄP, 20% auf Chrom. W, 45/60, $\emptyset_i$ 3/8"

b) gepackte Glassäulen

O) 4,5m Carbowax 20-M, 20% auf Chrom. P 60/80, $\emptyset_i$ 3/8"

P) 2,5m Carbowax 20-M, 20% auf Chrom. P 60/80, $\emptyset_i$ 3/8"

Q) 1,3m Carbowax 20-M, 20% auf Chrom. P 60/80, $\emptyset_i$ 3/8"

R) 2,4m ββ´-Oxidipropionitril (ODPN), auf Kieselgur 60/100, $\emptyset_i$ 1/4"

S) 2,5m Siliconöl (DC 200) auf Chrom. P 60/80, $\emptyset_i$ 3/8"

T) 2m Siliconöl (DC 200) auf Chrom. P 60/80, $\emptyset_i$ 1/4"

U) 1,3m Siliconöl (DC 200) auf Chrom. P 60/80, $\emptyset$ 3/8"

Die Retentionszeiten wurden gemessen vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Beginn der Registierung durch den Detektor und in min angegegen.

6.3. Spektroskopische Geräte

IR - Spektren:

Gerät: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 257 und 325

Feststoffe wurden als KBr-Preßlinge aufgenommen. Flüssigkeiten wurden als Film auf NaCl-Platten in Reinsubstanz gemessen. Zur Eichung wurde die Doppelbindungs-Valenzschwingung des Polystyrols bei 1603$cm^{-1}$ herangezogen. Es sind jeweils die Lagen der intensivsten sowie solcher Banden angegeben, die für die Strukturcharakterisierung ausschlaggebend sind. Die Intensi - täten der Absorptionen wurden wie folgt bezeichnet: vs = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; vw = sehr schwach;

$^{1}$H-NMR-Spektren:

Geräte: Varian A-60-D und NV-14 (60 MHz)
Bruker WP 80 (80 MHz)
Bruker HF 90 (90 MHz)
Bruker WP 250-A (250 MHz)

Die chemischen Verschiebungen sind in δ-Werten bezogen auf Tetramethyl - silan (TMS) als innerem Standard angegeben. Angegeben sind jeweils das Lösungsmittel, die Lage in ppm sowie die Multiplizität und Intensität der Banden.

PFT-$^{13}$C-NMR-Spektren:

Die Spektren wurden für Verbindungen mit natürlichem $^{13}$C-Gehalt mit der gepulsten Fourier-Transform-Methode bei 22,63 MHz auf einem Bruker WH 90 Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden als ca. 1m-Lösungen in Deuterochloroform gemessen. Die zentrale Linie des Lösungsmittels wurde als Standard benutzt (δ = 77,00ppm). Chemische Verschiebungen sind in ppm bezogen auf TMS (δ = 0ppm) angegeben. Die Multiplizitäten der Signale ergeben sich aus Spektren, die unter "off-Resonance" Bedingungen auf - genommen wurden.

Geräte: Varian MAT CH 5 und MAT CH 7

UV-Spektren:

Gerät: Varian Cary 17
Schichtdicke der Küvetten: 1cm

6.4. Polarimetrie

Die Drehwerte wurden mit einem "Perkin-Elmer-Polarimeter, Typ 141" in thermostatisierten Küvetten gemessen.

6.5. Analysen und Schmelzpunkte

Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Laboratorium Ilse Beetz, Kronach, durch.
Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an einem Kofler-Heiztisch-Mikro - skop der Firma Reichert (Wien). Die Werte sind unkorrigiert.

6.6. Thermolysen

a) in Lösung:

Thermostat: Wirbelstromsandbad mit elektronischem Regler
Temperaturkonstanz: ca. $\pm$ 0,3° C
Temperaturmessung: Digitalthermometer MGW, Lauda R 42
Ablesegenauigkeit: $\pm$ 0,1° C

Für Thermolysen in Glasampullen (ca. 5ml) wurden ca. 5% ige Lösungen der Substanzen in n-Heptan hergestellt. Vor dem Einfüllen der Lösungen wurden die Glasampullen jeweils mit 2m-Natriummethanolat, Wasser, Hexamethyldisilazan (HMDS), schließlich mit Aceton behandelt, bei 110° C getrocknet und nach Entgasen und Zuschmelzen der Glasampullen unter Vakuum in Sandbad erhitzt. Nach beendeter Thermolysezeit wurden die Ampullen zunächst in Eis, dann in flüssigem Stickstoff abgeschreckt, geöffnet und das Thermolysat direkt gaschromatographisch analysiert.

b) in stationärer Gasphase:

Die Thermolysen in der Gasphase wurden in einem konditionierten 20-l-Pyrex-Rundkolben durchgeführt, der in einem Warmluftthermostaten eingebaut und mit einem herkömmlichen Hochvakuumsystem verbunden war (s. a. Lit. 130 ). Die Temperatur wurde als Thermospannung eines geeichten Eisen-Konstantan-Thermoelements, dessen eines Ende in eine bis zur Mitte des Reaktionskolben reichende Glashülse eingeführt war, mit einem Präzisionsdigitalvoltmeter der Firma Yokogawa Elekt. Works (Typ 2501) gegen Eis/Wasser gemessen. Die Temperaturschwankungen betrugen dort maximal $\pm$ 0,02° C. Zur Evakuierung diente der Pumpstand PD 170 der Firma Leybold-Heraeus. Die Druckmessung erfolgte mit dem Thermotron TM 12/1 der Firma Leybold-Heraeus.
Die Probeneingabe und -entnahme erfolgte im Vakuum. Vor dem Einlassen in den Reaktionskolben wurden die zu thermolysierenden Substanzen durch Auftauen und Wiedereinfrieren bei - 198° C entgast. Zur Entnahme der gesamten Substanz nach einer bestimmten Thermolysezeit kondensierte man in einen auf - 198° C gekühlten 1-l-Kolben, der über die Vakuumlinie mit dem Reaktionskolben verbunden war. Für kinetische Messungen wurden aliquote Teile entnommen, indem man durch kurzzeitiges Öffnen des Reaktionsgefäßes (ca. 5 - 7s) die Substanz in den evakuierten 1-l-Kolben expandieren ließ. Aus dem Kolben wurden die Thermolysegemische dann jeweils in einen verschließbaren 1-ml-Kühlfinger überkondensiert, mit ca. 10 - 12µl Lösungsmittel versetzt und gaschromatographisch analysiert.

Zur Thermolyse in Lösung wurde $SF_6$-Gas (EGA-Chemie) verwendet. Dazu wurde ein zweiter mit dem Leitungssystem verbundener 1-l-Kolben evakuiert (besser $10^{-3}$ Torr) und mit $SF_6$ gefüllt. Anschließend erfolgte wie beschrieben die Verdampfung der zu thermolysierenden Substanz aus dem ersten Kolben ins das Reaktionsgefäß. Unmittelbar nach der Expansion der Substanz auf das zusätzliche Volumen des 20-l-Reaktionskolbens wurde der Inertgasinhalt von Kolben II hinzugemischt, der Anfangsdruck des Inert - gases wurde über ein Hg-Manometer abgelesen. Startzeit war der Zeitpunkt der Inertgaszumischung. Zur Isolierung der "Nullprobe" sowie der Proben zu einer bestimmten Zeit wurde der in Leitungen und Kolben befindliche Substanzteil zusammen mit dem Inertgas im ersten Kolben zu besser 99,9% kondensiert (- 198° C). Danach wurde das Stickstoff-Kühlbad durch ein Trockeneis/Aceton-Bad ersetzt (- 78° C) und das verdampfende $SF_6$ mit der Pumpe abezogen (bis zu $10^{-2}$ Torr). Die zurückbleibende Substanz wurde dann wie beschrieben in einen 1-ml-Kühlfinger überkondensiert und mit n-Heptan aufgenommen.

c) Vakuum-Blitzpyrolysen:

Die Blitzpyrolysen wurden in einer modifizierten Blitzpyrolyseapparatur der Firma Otto Fritz mit Turbomolekularpumpe "Turbo Vac 120" (Fa. Ley - bold-Heraeus) durchgeführt. Die Drucke wurden mit dem Druckmeßgerät Penning-Vac PN 410 (Fa. Leybold-Heraeus) gemessen. Die zu pyrolysierenden Substanzen wurden aus einer auf - 196° C gekühlten Vorlage durch ein 70cm langes Quarzrohr ($\varnothing_i$ = 2cm), das auf einer Länge von 50cm mit einem Ringofen (T = 350 - 700° C) beheizt wurde, unter ziehendem Vakuum nach Entfernung der Kühlung überkondensiert. Die Pyrolysate wurden an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger aufgefangen, Kurz - weg destilliert und gaschromatographisch analysiert.

## 6.7. Kinetische Berechnungen

Die kinetischen Berechnungen wurden auf der Telefunken-Anlage TR 440 des Rechenzentrums der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Ich danke folgenden Herren und ihren Mitarbeitern für ihre Unterstützung.

Dr. W. Dietrich (NMR-Spektren)

Dr. D. Müller (Massenspektren)

Dr. F. Scheidt (Gaschromatographie)

Mein besonderer Dank gilt Herrn N. Lehmann für die Hilfe bei präparativen Arbeiten und bei der Aufnahme von IR- und UV-Spektren.

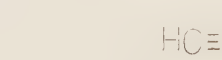
## 7. Untersuchungen im Bicyclo[4.1.0]-System

### 7.1. Synthese von 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 )

#### 7.1.1. Propiolsäure ( 45 ) aus Propargylalkohol ( 44 ) [26]

Zu 90,0g (1,6mol) Propargylalkohol in 600cm$^3$ Aceton wurden unter Rühren ( KPG-Rührer) und Eisbad-Kühlung 1000cm$^3$ einer wässrigen Lösung von 216,0g (2,16mol) Chromtrioxid und 345,0g (210cm$^3$) konz. Schwefelsäure so langsam zugetropft, daß die Temperatur im Reaktionskolben 20° C nicht überschritt (5 - 6h). Nach 24h Rühren bei Raumtemperatur wurde die rotbraune Aceton - schicht von der dunkelgrünen wässrigen Phase abgetrennt. Man destillierte das Aceton bei Normaldruck langsam ab und vereinigte den Rückstand mit der dunkelgrünen wässrigen Phase. Anschließend perforierte man 48h mit Ether. Der dunkelgelbe Extrakt wurde mehrmals über $Na_2SO_4$ getrocknet und das Lös - ungsmittel über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert destilliert. 1,00g der Säure 45 wurde mit 0,2N NaOH titriert; der Säuregehalt wurde zu 98,9% bestimmt.

Ausbeute: 79,5g (76% d. Th.)
Sdp.: 40 - 55° C/12 - 13mm Hg
Lit.: [26] 53 - 54° C/12mm Hg



Propiolsäure ( 45 )

$^1$H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$/TMS)

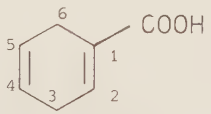
| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 3,13 | s | 1 H | H-C-C- |
| 10,66 | s | 1 H | -COOH |

IR ($CCl_4$): u.a.
3300 (s, -OH, frei); 3000 - 2400 (m, -OH- assoz.); 2130 (ss, C-C); 1680 (ss, -C=O); 1400 (s, OH); 1265 (ss, -C-O) cm$^{-1}$.

7.1.2. 1,4-Cyclohexadien-1-carbonsäure ( 46 )[24, 27]

120cm$^3$ (1,38mol) 1,3-Butadien wurden zuerst in einem mit Aceton/Trockeneis-Bad gekühlten Meßzylinder einkondensiert, bevor es zu 42,0g (0,6mol) Propiol - säure in einen 500cm$^3$-Hubautoklaven gegossen wurde, der ebenfalls mit einem Aceton/Trockeneis-Bad gekühlt worden war. Man fügte 0,5g Hydrochinon zu. Das Reaktionsgemisch wurde 3h bei 80° C unter Rühren erhitzt und anschließend noch 14h bei dieser Temperatur gehalten. Das Additionsprodukt nahm in 500cm$^3$ Ether auf und extrahierte dreimal mit 150cm$^3$ 20% iger $Na_2CO_3$-Lösung. Die vereinigten alkalischen Phasen wurden mit konz. HCl angesäuert und die sich abscheidende Säure dreimal mit 250cm$^3$ und zweimal mit 100cm$^3$ Ether ausge - schüttelt. Nach Trocknen über $Na_2SO_4$ und Abziehen des Ethers am Rotationsver - dampfer sowie Trocknen im Vakuum (Exisikkator) erhielt man die cyclische kristalline Säure 46.

Ausbeute: 51,0g (68,5% d. Th.)
Schmp.: 122 - 123° C
Lit.: 24 122 - 123° C




1,4-Cyclohexadien-1-carbonsäure ( 46 )

$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,90 | m | 4 H | 3-$H_2$, 6-$H_2$ |
| 5,45 - 6,00 | m | 2 H | 4-H, 5-H |
| 7,10 | m | 1 H | 2-H |
| 11,71 | s | 1 H | -COOH |

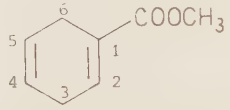
IR (KBr): u.a.
3300 - 2400 (s, -OH, assoz.); 3030 (s, =C-H); 2700 (s, -C-H); 2630 (s, C-H); 1685 (ss, C=O); 1652 (ss, -C=C); 1440; 1310; 934;645 cm$^{-1}$.

7.1.3. 1,4-Cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester ( 47 )[27]

Eine Lösung von 46,0g (0,37mol) 1,4-Cyclohexadien-1-carbonsäure ( 46 ) in 400cm$^3$ trockenem Methanol wurde mit 6,0g konz. Schwefelsäure 16h unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde unter Rühren mit verd. Methanol-Kalilauge neutralisiert. Nach Abdestillieren des Methanols wurde der Rückstand in 50cm$^3$ aufgenommen, mit zweimal 50cm$^3$ verd. $NaHCO_3$-Lösung, mit zweimal 30cm$^3$ Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine Vigreux-Kolonne zuerst bei Normaldruck, dann unter Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 36,6g (72% d. Th.)
Sdp.: 88 - 92° C/18 - 19mm Hg
Lit.: 27 98 - 99° C/22mm Hg

AGC (40m OV 101; 130° C):
$t_R$ 47 = 715s; 92,7% rein; Rest 7,3% (unbekannt; 7 Peaks)




;,4-Cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester ( 47 )

$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,88 | s (br) | 4 H | 3-$H_2$, 6-$H_2$ |
| 3,70 | s | 3 H | -$COOCH_3$ |
| 5,43 - 5,98 | m | 2 H | 4-H, 5-H |
| 6,90 | m | 1 H | 2-H |

IR (Film): u.a.
3030 (m, =CH); 2950 (m, CH); 2880 (m, H); 1710 (s, -C=O); 1645 (m, C=C); 1440 (m, C-O-C); 1260 (st. as., -C-O); 1085 (st.sy., C-O) cm$^{-1}$.

7.1.4. Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-3-carbonsäuremethylester ( 48 )[19]

150mg Silberacetat wurde in 200cm$^3$ Eisessig unter Rühren und Erwärmen (Bad - temperatur = 80° C) gelöst. Zu dieser warmen Lösung wurden 25,0g Zink (fein granuliert) auf einmal zugegeben und 60s unter Argon gerührt. Der Eisessig wurde noch warm unter Argon dekantiert. Das Zink-Silber-Paar wurde dann unter Argon mit 100cm$^3$ Eisessig und fünfmal mit 100cm$^3$ abs. Ether gewaschen. Man überschichtete mit 200cm$^3$ abs. Ether und fügte 2 -3 Stückchen Silberwolle hinzu. Hierzu tropfte man unter Rühren (KPG-Rührer) 51,0g (195mmol) Dijod - methan (frisch i. V. dest.) mit einer Geschwindigkeit zu, so daß das Re - aktionsgemisch leicht refluxierte. Man rührte noch 4h bei Raumtemperatur. Dann wurden unter Refluxieren und Rühren 20,0g (145mmol) 1,4-Cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester ( 47 ) in 300cm$^3$ abs. Ether innerhalb 1h zugetropft. und das Reaktionsgemisch noch weitere 24h bei 50° C gerührt. Nach Abkühlen auf 0° C wurde die etherische Lösung vom Zink-Silber-Paar dekantiert. Das Zink-Silber-Paar wurde zweimal mit 50cm$^3$ Ether digeriert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit 200cm$^3$ HCl (5%), dann mit verd. $NaHCO_3$-Lösung neutral und anschließend zweimal mit 50cm$^3$ kaltem Wasser ge - waschen. Nach Trocknen über $Na_2SO_4$ wurde das Lösungsmittel über ein Vigreux-Kolonne zuerst bei Normaldruck, dann im schwachen Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum über eine kleine Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute: 15,48g Estergemisch (44,4% d. Th. nach AGC, bezogen auf umge - setztes 47)

Sdp.: 78 - 86° C/15 - 16mm Hg

AGC (40m OV 101; 130° C):

| $t_R$ [s] | % | Produkt |
|---|---|---|
| 663 | 2,5 | Dijodmethan |
| 791 | 72,1 | 48 |
| 1156 | 22,9 | 47 |
| - | 2,5 | unbekannt |

Der bicyclische Ester 48 wurde vom monocyclischen Ester 47 destillativ über eine Spaltrohrkolonne (System-Fischer, HMS 500) getrennt.

Fraktion A: 7,8g

Sdp.: 78 - 80° C/15mm Hg

AGC ( 40m OV 101; 130° C):

$t_R$ 47 = 693s; 98,3% rein; Rest 1,7%, unbekannt, 4 Peaks)

Fraktion B: 2,53g ( Ausbeute: 19% d. Th. bez. auf Umsetz., nach d. Abtrennung)

Sdp.: 86° C/15mm Hg

AGC (40m OV 101; 130° C):

| $t_R$ [s] | % | Produkt |
|---|---|---|
| 704 | 2,4 | 47 |
| 1041 | 96,3 | 48 |
| Rest | 1,3 | unbekannt (4 Peaks) |

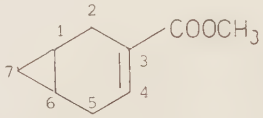
Für die Spektren und Analysen wurde eine Probe zweimal PGC abgetrennt.

PGC (1,3m DC 200; 130° C):

$t_R$ 47 = 7 - 8min; $t_R$ 48 = 12 - 14min

Die Reinheit von 48 wurde AGC (40m Marlophen-8/4; 130° C) bestimmt.

$t_R$ 48 = 2005s, 99,99% rein.




Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-3-carbonsäuremethylester ( 48 )

1H-NMR (60 MHz, $CCl_4$, Std.: $C_6H_6$)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 0,05 - 0,40 | m | 1 H | 7n-H |
| 0,40 - 0,80 | m | 1 H | 7x-H |
| 0,82 - 1,30 | m (komplex) | 2 H | 1-H, 6-H |
| 2,32 - 2,69 | m | 4 H | 2-$H_2$, 5-$H_2$ |
| 3,63 | s | 3 H | -$COOCH_3$ |
| 6,57 - 6,87 | m | 1 H | 4-H |

IR (Film): u.a.

3065 (w, =CH); 3010 (m, CH); 3000 (m, CH); 2950 (m, CH); 2900 (m, CH); 2840(m, CH); 2820 (m, CH) 1710 - 1720 (ss, C=O); 1655 (s, C=C); 1435 (s, C-O-C); 1295; 1255 (ss, vas. C-O); 1080 (s, sym. C-O); 730 $cm^{-1}$.

MS (70 eV):

m/e = 153 (3%); 152 (24%, $M^+$); 151 (17%, M - $H^+$); 137 (23%, M - $CH_3^+$); 121 (17%, M - $OCH_3^+$); 120 (6%, M - $CH_3OH^+$); 105 (6%, $C_8H_9^+$); 93 (100%, $C_7H_9^+$); 92 (32%, $C_7H_8^+$); 91 (79%, $C_7H_7^+$); 77 (58%, $C_6H_5^+$); 65 (20%, $C_5H_5^+$).

Elementaranalyse:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_9H_{12}O_2$ (152,19) | Ber.: C 71,02 | H 7,95 |
| | Gef.: C 70,90 | H 8,02 |

7.1.5. Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-3-yl-methanol ( 40 )

Ein 250cm$^3$ Zweihalskolben mit Septum und Rückflußkühler mit Argon-Leitung dienten als Reaktionsapparatur. Zuerst wurde die Apparatur ausgeflämmt. Nach Abkühlen wurden 0,76g (20mmol) $LiAlH_4$ eingewogen und 50cm$^3$ abs. Ether durch das Septum bei 0° C zugegeben. Zu dieser Mischung wurden 3,04g (20mmol) des bicyclischen Esters 48 in 20cm$^3$ abs. Ether durch das Septum so zugetropft, daß der Ether leicht unter Rückfluß siedete. Nach beendeter Zugabe wurde noch 14h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die auf 0° C abgekühlte Reaktionsmischung durch tropfenweise Injektion von Eiswasser durch das Septum zersetzt (keine Gasentwicklung mehr). Der weiße Aluminiumhydroxid-Niederschlag wurde mit 20cm$^3$ 10% iger $H_2SO_4$ gelöst. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit 20cm$^3$ Ether extrahiert, die vereinigten etherischen Phasen zweimal mit 20cm$^3$ $NaHCO_3$-Lösung und einmal mit 10cm$_3$ ges. NaCl-Lösung gewaschen. Es wurde über $Na_2SO_4$ getrocknet. Der Ether wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde Kurzweg ($10^{-3}$mm Hg, 80 - 110° C Badtemp.) übergezogen. Man erhielt eine farblose, viskose Flüssigkeit.

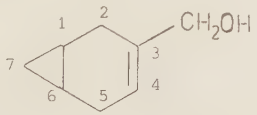
Ausbeute: 2,3g (88,5% d. Th.)

Eine Probe wurde PGC (2m DC 200; 150° C) gereinigt.

$t_R$ 40 = 11 - 14min

Die Reinheit wurde durch AGC bestimmt.

$t_R$ 40 1306s; 99,2% rein




Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-3-yl-methanol ( 40 )

$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$, St.: $C_6H_6$)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 0,05 - 0,70 | m | 2 H | 7-$H_2$ |
| 0,80 - 1,20 | m (komplex) | 2 H | 1-H, 6-H |
| 2,15 - 2,50 | m (komplex) | 4 H | 2-$H_2$, 5-$H_2$ |
| 3,39 | s | 1 H | -OH |
| 3,80 | s (br) | 2 H | 8-$H_2$ |
| 5,25 - 5,50 | m (komplex) | 1 H | 4-H |

IR (Film): u.a.

3600 - 3100 (s, OH); 3060 (m, =CH); 3005 (m, CH); 2900 (m, CH); 2880 (m, CH); 1675 (w, C=C); 1435; 1215; 1050; 1020; 1010; 995; 800; 745 $cm^{-1}$.

MS (70 eV):
M/e = 124 (8%, $M^+$); 106 (34%, $M - H_2O^+$); 105 (12%, $C_8H_9^+$); 93 (83%, $C_7H_9^+$); 92 (18%, $C_7H_8^+$); 91 (100%, $C_7H_7^+$); 79 (43%, $C_6H_7^+$); 78 (56%, $C_6H_6^+$); 77 (64%, $C_6H_5^+$) 65 (20%, $C_5H_5^+$).

Elementaranlyse:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_8H_{12}O$ (124,18): | Ber.: | C 77,37 | H 9,74 |
| | Gef.: | C 77,39 | H 9,75 |

7.1.6. (Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-3-methyl)methylcarbonat ( 42 ) vgl.24

Unter Eisbadkühlung und Rühren wurden 2,0g (21mmol) Methylchloroformat zu einer Lösung von 1,7g (13,7mmol) des bicyclischen Alkohols 40 in $12cm^3$ Pyridin (trocken) getropft, wobei durch entstehendes Pyridinhydrochlorid starke Rauchbildung im Reaktionskolben auftrat. Nach dem Eintropfen ließ man das Reaktionsgemisch noch 16h bei 85° C rühren. Nach dem Abkühlen versetzte man das Reaktionsgemisch mit $10cm^3$ Ether und refluxierte noch 30min. Nach dem Abkühlen wurde der auftretende weiße Niederschlag durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde mit $10cm^3$ kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wurde der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand Kurzweg ($10^{-3}$mm Hg, 60 - 120° C Badtemp.) destilliert.

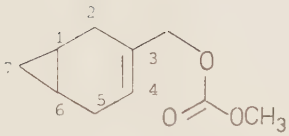
Ausbeute: 2,2g (88% d. Th.)

Zur spektroskopischen Charakterisierung und für die Elementaranalyse wurde eine kleine Menge durch PGC (2m DC 200, 150° C) gereinigt.

$t_R$ 42 = 18 - 20min

AGC (40m OV 101; 130° C):

$t_R$ 42 = 1296s, 98,8% rein




(Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-3-methyl)methylcarbonat ( 42 )

$^1$H-NMR (60 MHz; $CCl_4$, St.: $C_6H_6$)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 0,05 - 0,70 | m | 2 H | 7-$H_2$ |
| 0,80 - 1,25 | m (komplex) | 2 H | 1-H, 6-H |
| 2,20 - 2,50 | m (komplex) | 4 H | 2-$H_2$, 5-$H_2$ |
| 3,70 | s | 3 H | -$OCH_3$ |
| 4,38 | s (br) | 2 H | 8-$H_2$ |
| 5,40 - 5,70 | m (komplex) | 1 H | 4-H |

IR (Film): u.a.

3065 (w, =CH); 3005 (m, CH); 2960 (m, CH); 2840 (m, CH); 1750 (s, C=O); 1445; 1270; 1270 (s, C-O-C); 1020; 945; 920; 795 $cm^{-1}$.

MS (70 eV):

m/e = 180 (2%, M - $H_2^+$); 107 (16%, M - $OCOOCH_3^+$); 106 (49%, M - $HOCOOCH_3^+$); 105 ( 23%, $C_8H_9^+$); 93 (16%, $C_7H_9^+$); 91 (100%, $C_7H_7^+$); 79 (30%, $C_6H_7^+$); 78 (55%, $C_6H_6^+$); 77 ( 21%, $C_6H_5^+$); 67 (10%, $C_5H_7^+$).

Elementaranalyse:

$C_{10}H_{14}O_3$ (182,22): Ber.: C 65,91 H 7,74

Gef.: C 66,01 H 7,84

7.1.6. Synthese von 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 )

Die Strömungspyrolyse von (Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-3-methyl)methylcarbonat ( 42 ) wurde bei verschiedenen Temperaturen (460; 490; 510, 525; 540; 550; 560; 580; 600; 620; 640 und 680° C) und bei einem Argonstrom von 600 -1200 ml/min, sowie unter Vakuum von $10^{-3}$ mm Hg in Vorversuchen durchgeführt. Dazu wurde der Eingang eines Quarzrohres in einem konventionellen Rohrofen (Heizzone = 25cm; $\emptyset_i$ = 1,5cm) mit einem Septum verschlossen. Der Ausgang des Rohres führte in zwei hintereinandergeschaltete 10$cm^3$-Spitzkolben, die jeweils mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden. Bei $10^{-3}$ mm Hg und einer Ofen - temperatur von 525° C (Bedingungen, die sich als weitgehend optimal erwiesen hatten) spritzte man durch das Septum den Diester 42 jeweils in 20 - 50µl Portionen als 20% ige Pentanlösung ein. Nach beendeter Pyrolyse destillierte man ($10^{-3}$mm Hg; 30 - 40° Badtemp.) Pentan und leicht flüchtige Produkte von nicht umgesetzten Diester 42 (Reisolierung des Startmaterials je Pyrolyse ca.

70%) ab. Die Pentan-Lösungen verschiedener Pyrolysen wurden vereinigt. Das Lösungsmittel wurde weitgehend bei Normaldruck und einer Badtemperatur von 45° C über eine kleine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde GC analysiert.

AGC (7Om CW+KOH; 8O° C):

| $t_R$ [s] | % | Produkt |
|---|---|---|
| 828 | 1,1 | unbekannt |
| 1054 | 13,3 | 7 |
| 1167 | 3,2 | 20 |
| 1716 | 2,7 | 81 |
| 1857 | 72,4 | 13 |
| Rest | 7,3 | 12 Peaks, darunter m-Xylol und andere Methylheptatriene (kein Produkt > 1,1%) |

PGC (2,5m DC 200; 80° C):

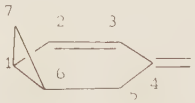
$t_R$ 7 = 19 - 21min; $t_R$ 13 = 38 - 41min.

Nach der Pyrolyse von 1,8g (9,89mmol) Diester 42 wurden nach PGC 0,24g (2,97mmol) 4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 ) isoliert.

Ausbeute: ca. 76% d. Th. bezogen auf umgesetzten Diester 42

AGC (40m OV 101; 70° C):

$t_R$ 13 = 1067s; 99,/2% rein (ein Signal mit $t_R$ = 967s (0,93%) ist 3-Methyl - cycloheptatrien 81 zuzuordnen.




4-Methlyenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 )

$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$, St.: $C_6H_6$)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 0,27 | dt | 1 H | 7s-H, $^2J_{7s,7a}$= Hz, $^3J_{7s,6}$ = $^3J_{7s,1}$= 4 Hz |
| 0,68 - 1,60 | m (komplex) | 3 H | 1-H, 6-H, 7a-H |
| 2,50 - 2,78 | m | 2 H | 5-$H_2$ |
| 4,55 - 4,70 | ~q | 1 H | 8-H, J = 1,5 Hz(8e oder 8z) |
| 4,73 - 4,90 | ~q | 1 H | 8-H, J = 1,5 Hz(8e oder 8z) |
| 5,82 | d (B-Teil eines AB-Systems | 1 H | 3-H, $^3J_{3,2}$= 10 Hz |
| 6,12 | dd (A-Teil eines ABX-Systems | 1 H | 2-H, $^3J_{2,1}$= 4,5 Hz, $^3J_{2,3}$= 10 Hz |

250 MHz $^1$H-NMR-Spektren von 13 und 13-$d_4$ sind unter Kap. 2.1. , S. 17 angeführt.

IR (Film): u.a.

3075 (m, =CH); 3015 (m, CH); 2910 (m, CH); 2890 (m, CH); 2830 (m, CH); 1630 (m, C=C); 1030; 1010; 878; 860; 705; 695; 675 $cm^{-1}$.

MS (70 eV):

m/e = 107 (4%, M + $H^+$); 106 (38%, $M^+$); 92 (9%, $C_7H_8^+$); 91 (100%, $C_7H_7^+$); 79 (19%, $C_6H_7^+$); 78 (46%, $C_6H_6^+$); 77 (19%, $C_6H_5^+$); 65 (14%, $C_5H_5^+$); 51 (15%, $C_4H_3^+$); 39 (22%, $C_3H_3^+$).

Elementaranalyse

$C_8H_{10}$ (106,16): Ber.: C 90,50 H 9,50

Gef.: C 90,45 H 9,48

$^{13}$C-NMR (90 MHz, $CDCl_3$):

| δ/ppm | Struktur | Zuordnung |
|---|---|---|
| 139,50 | s | C-4 |
| 132,00 | d | C-3$^+$ |
| 123,90 | d | C-2$^+$ |
| 112,10 | t | C-8 |
| 27,80 | t | C-5 |
| 16,40 | t | C-7 |
| 13,60 | d | C-1$^{++}$ |
| 10,70 | d | C-6$^{++}$ |

+,++: Zuordnung unsicher

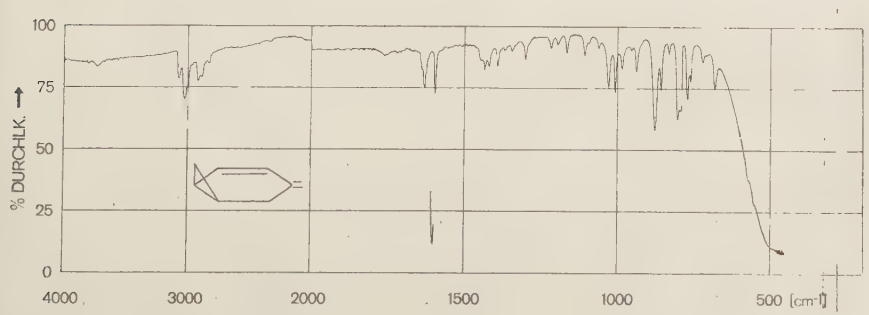
UV (Cyclohexan):

$\lambda_{max}$ 199 nm ( ε = 5830 )

203 nm ( ε = 5950 )

247 nm ( ε = 12600 )

Abb. 7: IR - Spektrum von 13



## 7.2. Thermolysen von 4-Methylbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 )

### 7.2.1. Thermolysen von 13 in Lösung

In Vorversuchen wurde 13 als verdünnte n-Heptan-Lösung bei 247,5O, 278,OO. und 3O3,OO° C thermolysiert. Dazu wurden 5ml-Glasampullen vor der Thermolyse zunächst mit 2M Natriummethanolat-Lösung 14h behandelt, anschließend mit Wasser gewaschen, dann 4 - 8h mit Hexamethyldisilazan (HMDS) behandelt, mit Aceton gespült und zuletzt ca. 8h bei 11O° C getrocknet. Zur Thermolyse in Lösung wurden 5% ige Lösungen von 13 in n-Heptan in den vorbehandelten Glasampullen unter Vakuum (ca. $10^{-2}$ mm Hg) abgeschmolzen und im thermostati - sierten Wirbelstromsandbad thermolysiert. Nach beendeter Thermolysezeit wurden die Ampullen sofort abgeschr eckt und bei - 196° C geöffnet. Nach dem Auftauen wurden die Lösungen analytisch gaschromatographisch untersucht. Zuordnung der Produkte erfolgte über Retentionszeitenvergleich authentischer Proben.

AGC (4Om OV 1O1, 6O° C): Ergebnisse siehe Tab.21.

Tab. 17: Thermolyse von 13 (n-Heptan-Lösung) in Glasampullen

| Prod.[%] | 6 | 7 | 82 | 8O | m-Xylol | 79,83 | 13 | Rest |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 247,O° C 12Omin | O,29 | O,38 | O,17 | 2,4O | 1,42 | 4,45 | 9O,33 | O,56 |
| 278,O° C 48Omin | O,48 | 11,66 | O,65 | 3,65 | 4,O6 | 15,72 | 61,76 | 2,O3 |
| 3O3,O° C 24Omin | 1,46 | 41,44 | O,48 | 5,8O | 1,28 | 7,33 | 4O,O2 | 2,19 |
| AGC $t_R$[s] | 939 | 1148 | 1379 | 1744 | 1786 | 1866 | 2O79 | - |

7.2.2. Thermolyse von 13 in stationärer Gasphase

Thermolysen in stationärer Gasphase wurden in der unter 6.6b beschriebenen Apparatur gemäß der dort angegebenen Handhabung durchgeführt. Als Lösungs - mittel zur Aufnahme der Thermolyseproben diente n-Heptan. Zur Vermeidung von katalytischen Effekten wurde der Reaktionskolben mit Cyclopentadien (frisch dest.), Triethylamin und HMDS mehrmals konditioniert. Die verwendeten 1ml-Schliffampullen wurden mit NaOH, $H_2O$, Aceton, HMDS und Trocknen bei 110° C vorbehandelt. Trotz dieser Bemühungen und Wiederholungen der Thermolysen waren katalytische Effekte offenbar nicht vollkommen auszuschließen. Um diese Effekte zu minimisieren, wurden Gasphasen-Thermolysen in Gegenwart von Tri - ethylamin durchgeführt.

Versuche zu kinetischen Messungen

Die Kinetik der Abnahme von 13 wurde in der Gasphase im Temperaturbereich von 236 - 273° C gemessen. Dazu transferierte man jeweils ca. 6 - 8µl 13, 4 - 6µl Triethylamind und ca. 4 - 5µl des Standarts in den Reaktionskolben, entnahm aliquote Teile nach verschiedenen Zeiten in ca. 12 - 15µl n-Heptan auf und analysierte gaschromatographisch.

Temperaturen, Anfangsdrucke und jeweilige Standardssind in den folgenden Tabellen angeführt.

Tab. 18: Gasphasenthermolyse von 13 bei 236,16° C

(4µl Triethylamin, 4µl Toluol als Standard, Anfangsdruck: p = 0,9 Torr)

AGC (70m CW+KOH, 75° C)

| Prod.[%] / t[min] | 7 | 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest | ΣProd./Std. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,02 | 0,01 | - | 0,37 | 0,22 | - | 99,38 | - | - |
| 60 | 0,09 | 0,16 | 0,05 | 0,28 | 0,41 | 0,73 | 98,28 | - | 1,48 |
| 120 | 0,16 | 0,29 | 0,06 | 0,42 | 0,62 | 1,17 | 97,27 | - | 1,46 |
| 240 | 0,27 | 0,39 | 0,10 | 0,70 | 0,99 | 1,93 | 95,60 | 0,02 | 1,46 |
| 1230 | 1,30 | 0,45 | 0,46 | 2,74 | 3,57 | 7,17 | 84,26 | 0,05 | 1,45 |
| 1650 | 1,67 | 0,40 | 0,53 | 3,41 | 4,20 | 9,00 | 80,61 | 0,18 | 1,47 |
| 2700 | 2,59 | 0,36 | 0,85 | 5,06 | 6,57 | 13,32 | 71,09 | 0,25 | 1,48 |
| 3140 | 2,90 | 0,37 | 0,94 | 5,64 | 7,47 | 15,02 | 67,49 | 0,17 | 1,49 |
| 4390 | 4,02 | 0,34 | 1,21 | 7,17 | 9,46 | 18,85 | 58,83 | 0,12 | 1,45 |
| $t_R$ s | 929 | 1050 | 1364 | 1619 | 1716 | 1756 | 1788 | - | - |

Korrelationskoeffizient: - 0,9997

Abnahmekonstante: 0,1980 E-5 ($s^{-1}$)

Absoluter Fehler: 0,2375 E-7

Prozentualer Fehler: ± 1,2 %

Achsenabschnitt: - 0,1680 E-1 ± 0,3216 E-2

Tab. 19: Gasphasenthermolyse von 13 bei 242,36

(9µl Triethylamin, 6µl n-Nonan als Standard, Anfangsdruck: p = 1,3 Torr)

AGC (7Om CW+KOH, 80° C)

| Prod.[%] / t[min] | 7 | 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest | ΣProd./Std. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,06 | - | - | 0,26 | 0,18 | - | 99,50 | - | - |
| 30 | 0,04 | 0,06 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,34 | 99,25 | - | 1,35 |
| 60 | 0,13 | 0,29 | - | 0,13 | 0,26 | 0,49 | 98,68 | - | 1,33 |
| 90 | 0,21 | 0,33 | - | 0,28 | 0,35 | 0,60 | 98,23 | - | 1,35 |
| 120 | 0,23 | 0,36 | 0,05 | 0,32 | 0,47 | 0,87 | 97,69 | 0,01 | 1,33 |
| 1260 | 2,24 | 0,40 | 0,40 | 2,52 | 3,18 | 6,34 | 84,93 | - | 1,31 |
| 2490 | 4,14 | 0,39 | 0,71 | 4,43 | 5,61 | 11,09 | 73,63 | - | 1,31 |
| 4050 | 6,30 | 0,38 | 1,04 | 6,15 | 9,30 | 15,50 | 60,59 | 0,74 | 1,36 |
| 5645 | 8,64 | 0,28 | 1,35 | 7,98 | 10,81 | 19,86 | 50,29 | 0,79 | 1,37 |
| $t_R$[s] | | | | | | | | | |

Korrelationskoeffizient: - 0,99994

Abnahmekonstante: 0,2016 E-5 ($s^{-1}$)

Absoluter Fehler: 0,9000 E-8

Prozentualer Fehler: ± 0,45%

Achsenabschnitt: - 0,7135 E-2 ± 0,1432 E-2

Tab. 20 : Gasphasenthermolyse von 13 bei 256,07° C
(Anfangsdruck: p = 0,38 Torr)
AGC (40m OV 101, 60° C)

| Prod. % / t[min] | 7 | 20 | 82 | 80 | 79,81 | 13 | Rest |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,27 | - | - | - | 2,98 | 96,75 | - |
| 420 | 2,46 | 0,50 | 0,33 | 2,83 | 7,80 | 85,98 | 0,10 |
| 1590 | 8,34 | 0,40 | 0,62 | 4,74 | 14,35 | 71,44 | 0,11 |
| 3250 | 14,98 | 0,32 | 0,83 | 6,13 | 19,45 | 56,52 | 1,77 |
| 5850 | 23,56 | 0,26 | 1,05 | 7,72 | 25,13 | 40,58 | 1,70 |
| 7200 | 27,13 | 0,20 | 1,14 | ',41 | 26,72 | 35,23 | 1,17 |
| 8640 | 30,35 | 0,17 | 1,14 | 9,69 | 28,45 | 29,06 | 1,10 |
| $t_R$[s] | 1182 | 1439 | 1556 | 1894 | 2000 | 2238 | - |

Korrelationskoeffizient: - 0,99884
Abnahmekonstante: 0,2166 E-5 ($s^{-1}$)
Absoluter Fehler: 0,5211 E-7
Prozentualer Fehler: ± 2,41%
Achsenabschnitt: - 0,1228 ± 0,1684 E-1

Tab. 21 : Gasphasenthermolyse von 13 bei 261,80° C

( 4 l Triethylamin, 4 l Toluol als Standard, Anfangsdruck: p = 0,9 Torr)

AGC (70m CW+KOH, 75° C)

| Prod.[%] / t[min] | 7 | 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest | ΣProd./Std. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,03 | - | - | 0,39 | 0,21 | - | 99,37 | - | - |
| 60 | 0,60 | 0,56 | - | 0,38 | 0,50 | 0,96 | 96,98 | - | 1,46 |
| 180 | 1,79 | 0,57 | 0,15 | 0,81 | 1,06 | 2,07 | 93,50 | - | 1,46 |
| 725 | 6,56 | 0,46 | 0,43 | 2,45 | 3,23 | 6,22 | 80,66 | - | 1,46 |
| 1450 | 12,16 | 0,35 | 0,69 | 4,08 | 5,05 | 9,97 | 67,27 | 0,43 | 1,45 |
| 2175 | 16,61 | 0,25 | 0,87 | 5,38 | 7,72 | 13,02 | 55,71 | 0,44 | 1,44 |
| 3385 | 22,52 | 0,36 | 1,21 | 7,21 | 9,17 | 17,84 | 40,72 | 1,02 | 1,40 |
| 4505 | 26,05 | 0,24 | 1,49 | 8,23 | 10,97 | 20,83 | 30,92 | 1,27 | 1,44 |
| 7420 | 31,57 | 0,10 | 1,73 | 10,27 | 13,23 | 25,56 | 15,02 | 2,51 | 1,42 |
| $t_R$[s] | 919 | 1038 | 1348 | 1600 | 1696 | 1737 | 1758 | - | - |

Korrelationskoeffizient: - 0,99990

Abnahmekonstante: 0,4222 E-5 ($s^{-1}$)

Absoluter Fehler: 0,2439 E-7

Prozentualer Fehler: ± 0,58%

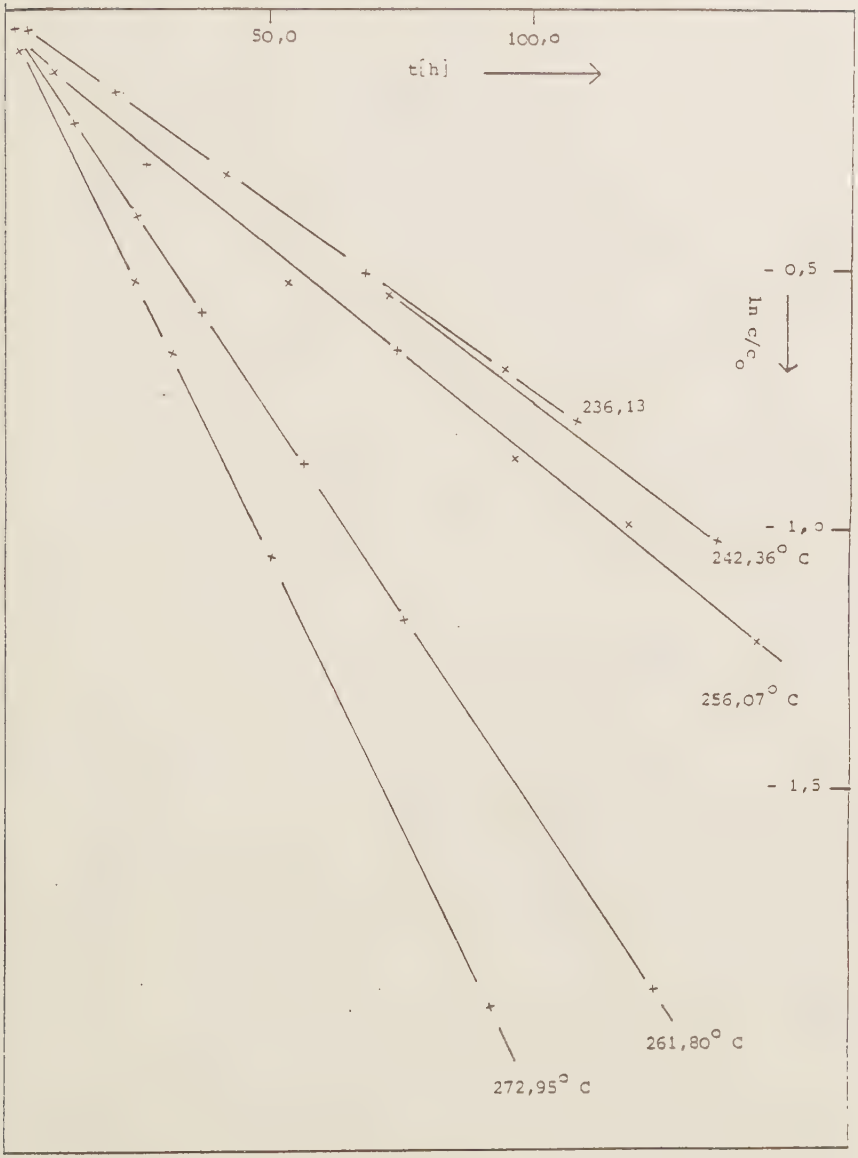
Achsenabschnitt: - 0,2772 E-1 ± 0,5022 E-2

Tab. 22: Gasphasenthermolyse von 13 bei 272,95° C
(4 µl n-Nonan als Standard, Anfangsdruck: p = 0,40 Torr)
AGC (40m OV 101, 70° C)

| Prod./t[min] | 7 | 20 | 82 | 80 | 79,81 | 13 | Rest | ΣProd./Std. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | - | - | - | - | 3,18 | 96,82 | - | - |
| 30 | 0,10 | 0,18 | 0,07 | 0,58 | 2,45 | 96,64 | - | 2,05 |
| 122 | 2,93 | 0,53 | 0,13 | 1,18 | 4,55 | 90,68 | - | 2,05 |
| 1383 | 25,86 | 0,34 | 0,46 | 4,73 | 11,87 | 56,75 | - | 1,95 |
| 1800 | 31,68 | 0,31 | 0,52 | 4,78 | 12,80 | 49,91 | - | 1,97 |
| 3045 | 43,22 | 0,24 | 0,70 | 5,34 | 15,77 | 33,52 | 1,21 | 1,87 |
| 5745 | 56,78 | 0,15 | 0,85 | 7,30 | 19,04 | 14,15 | 1,73 | 1,95 |
| $t_R$[s] | 774 | 922 | 993 | 1179 | 1230 | 1362 | - | - |

Korrelationskoeffizient: - 0,99901
Abnahmekonstante: 0,6545 E-5 ($s^{-1}$)
Absoluter Fehler: 0,1232 E-6
Prozentualer Fehler: ± 2,22 %
Achsenabschnitt: - 0,6798 E-1 ± 0,2078 E-1

Abb. 8: ln c-t-Diagramm der Thermolysen von 13 in der Gasphase



7.2.3. Präparative Thermolyse von 13

Die Charakterisierung der Thermolyseprodukte erfolgte durch Vergleich von Retentionszeiten mit einer authentischen Probe von 7 und zum Vergleich hergestellten 20 und den Methylcycloheptatrienen 79 - 82. Zur weiteren Strukturüberprüfung der Thermolyseprodukte wurde eine präparative Thermolyse von 120µl 13 bei 274,5°C in der Gasphase durchgeführt, die nach 168h folgende Umlagerungsprodukte ergab:

AGC (70m CW+KOH, 70° C)

| Prod. | 7 | 20 | 82 | 80 | m-Xylol | 81 | 79 | 13 | Rest |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [%] | 72,52 | 0,14 | 0,51 | 2,84 | 0,56 | 3,54 | 6,74 | 10,33 | 2,82 |
| $t_R$[s] | 815 | 913 | 1175 | 1385 | 1448 | 1466 | 1500 | 1519 | - |

Durch PGC (2,4m ββ´-Oxydipropionitril, 50° C) wurden 7 , 81 und 79 von nicht umgesetzten Startmaterial 13 abgetrennt.
Das $^1$H-NMR-Spektrum von 7 war identisch mit dem einer authentischen Probe. Die $^1$H-NMR-Spektren von 79 und 81 stimmten mit denen zum Vergleich hergestellten von 79 und 81 (s. Kap. 7.4.) und mit dem abgebildeten Spektrum überein.

7.3. Säurekatalysierte Umlagerung von 13 mit p-Toluolsulfonsäure

10µl (0,09mmol) 13 und 6µl Toluol in 100µl n-Heptan wurden mit 28 - 30mg p-Toluolsulfonsäure bei Raumtemperatur gerührt. Nach 2h und 4h wurden jeweils 20µl der Reaktionslösung entnommen, über Natriumhydrogencarbonat chromatographiert und AGC (70m CW+KOH, 75° C7 untersucht. Die Umlager - ungsprodukte sind in Tab. 23 zusammengefaßt.

| Prod.[%] / t[min] | 80 | 81 | 79 | 13 | ΣProd./Std. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,37 | 0,21 | - | 99,42 | 1,57 |
| 120 | 0,77 | 71,71 | 0,41 | 27,11 | 0,94 |
| 240 | 0,89 | 98,33 | 0,78 | - | 0,91 |

## 7.4. Darstellung der Referenzsubstanzen

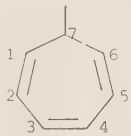
### 7.4.1. 7-Methylcycloheptatrien ( 82 )

Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid, hergestellt aus 13,6g (0,56 g-atom) Magnesium und 40,1g (0,28moll) Methyljodid in 650cm$^3$ abs. Ether, gab man portionsweise unter Rühren 71,2g (0,40mol) Tropyliumfluoroborat und erhitzte 3H unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf 0° C goß man den Kolbeninhalt in 400cm$^3$ ges. $NH_4Cl$-Lösung, trennte die etherische Phase ab, extrahierte die wässrige Phase dreimal mit 100cm$^3$ Ether und trocknete die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand unter Vakuum als eine Fraktion überdestilliert.

Ausbeute: 6,12g (39,85% d. Th.)
Sdp.: 45 - 48° C/20mm Hg

Zur Aufnahme der Spektren bzw. für die nachfolgende Pyrolyse von 82 zu den Isomeren 79 - 81 wurde die Substanz durch PGC (45m CW, 120° C) abgetrennt.

AGC (70m CW+KOH, 70° C):
$t_R$ 82 = 1093 s; 95,22% rein (enthält kein 79, 80 oder 81)




7-Methylcycloheptatrien ( 82 )

$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 1,35 | d | 3 H | $-CH_3$, $J_{7,8}$= 5,5 Hz |
| 1,50 - 1,90 | m | 1 H | 7-H |
| 5,05 | dd | 2 H | 1-H, 6-H, $^3J_{1,2}$=$^3J_{5,6}$=9 Hz<br>$^3J_{1,7}$=$^3J_{6,7}$= 5 Hz |
| 6,10 | m | 2 H | 2-H, 5-H |
| 6,58 | "t" | 2 H | 3-H, 4-H, J~ 3 Hz + |

+ scheinbare Kopplungskonstante

7.4.2. 1-, 2-, 3-Methylcycloheptatrien ( 79 ), ( 80 ), ( 81 )

Durch ein senkrechtes, auf 550° C erhitztes, mit Quarzringen gefülltes Pyrolyserohr (Heizzone 25cm; $\phi_i$ 1,5cm) injizierte man unter Vakuum (15 - 20mm Hg) 500mg (4,73mmol) Trien 82 im Zeitraum von 1h. Die bei - 196° C kondensierten Produkte wurden bei $10^{-3}$mm Hg Kurzweg destil - liert.

Ausbeute: 445mg (89% d. Th.)

AGC (70m CW+KOH, 85° C)

| Prod. | 82 | 80 | m-Xylol | 81 | 79 | Rest |
|---|---|---|---|---|---|---|
| [%] | 1,49 | 14-76 | 2,68 | 24,50 | 48,84 | 7,73 |
| $t_R$[s] | 1008 | 1142 | 1179 | 1196 | 1219 | >10 Peaks |

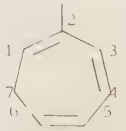
Das Cycloheptatrien-(MCHT)-Gemisch wurde über eine 2,4m ββ´-Oxidipropio-nitrilsäule bei 50° C getrennt.

| Prod. | 80 | 81 | 79 |
|---|---|---|---|
| $t_R$[min] | 41 - 45 | 48 - 51 | 53 - 61 |

AGC (70m CW+KOH, 75° C):

| $t_R$[s] | Reinheit [%] | Produkt |
|---|---|---|
| 1303 | 98,63 | 80 |
| 1379 | 99,72 | 81 |
| 1393 | 92,67+ | 79 |

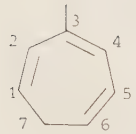
+ mit 5,58% ($t_R$ = 1335s) m-Xylol verunreinigt




2-Methylcycloheptatrien ( 80 )

$^1$H-NMR (90 MHz, $CCl_4$/TMS)

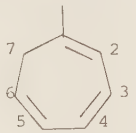
| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 1,86 | s (br) | 3 H | $-CH_3$ |
| 2,14 | t | 2 H | 7-$H_2$, $^3J_{1,7}=^3J_{6,7}$= 7 Hz |
| 5,05 | t | 1 H | 1-H, $^3J_{1,7}$= 7 Hz |
| 5,35 | dt | 1 H | 6-H, $^3J_{6,5}$= 9 Hz, J~ 7 Hz |
| 5,97 | dt | 1 H | 5-H, J = 9 Hz, J = 3 Hz |
| 6,40 | d (m. Fk.) | 2 H | 3-H, 4-H, J~ 2,5 Hz |




3-Methylcycloheptatrien ( 81 )

$^1$H-NMR (90 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,05 | s (br) | 3 H | $-CH_3$ |
| 2,21 | t | 2 H | 7-$H_2$, $^3J_{7,1}=^3J_{7,6}$= 6,5 Hz |
| 5,06 - 5,40 | m | 2 H | 1-H, 6-H |
| 5,91 | d | 1 H | 2-H, J= 9 Hz |
| 6,30 | d | 1 H | 4-H, J= 6 Hz |




1-Methylcycloheptatrien ( 79 )

$^1$H-NMR (90 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,02 | d | 3 H | $-CH_3$, $J_{8,2}\sim$ 1,5 Hz |
| 2,28 | d | 2 H | 7-$H_2$ $J_{7,6}$= 7 Hz |
| 5,26 | dt | 1 H | 6-H, $J_{6,7}$= 7 Hz, $J_{6,5}$= 9,5 Hz |
| 5,87 | m | 1 H | 2-H |
| 6,03 | dt | 1 H | 5-H, $J_{5,6}$= 9,5 Hz, $J_{5,4(3)}$= 3 Hz$^+$ |
| 6,37 | t | 2 H | 3-H, 4-H, J= 3 Hz$^+$ |

+ scheinbare Kopplungskonstante

## 8. Untersuchungen im Bicyclo[2.2.1]-System

### 8.1. Thermolyse von 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 )

#### 8.1.1. Gasphase (stationär)

Das kommerziell erhaltene (EGA - Chemie) 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 ) wurde durch zweimalige PGC (4,5m CW, 110° C, $t_R$= 21min) gereinigt.

AGC (70m CW+KOH, 75° C):

$t_R$ 7 = 777s 100,0% rein

Die Thermolysen in der Gasphase wurden in der unter 6.6b beschriebenen Apparatur gemäß der dort angegebenen Handhabung durchgeführt. Als Lösungsmittel zur Aufnahme der Thermolyseproben diente n-Heptan. Zur Vermeidung von katalytischen Effekten wurde der Reaktionskolben mit Cyclopentadien (frisch dest.), Triethylamin und HMDS mehrmals konditio - niert. Die verwendeten 1ml Schliffampullen wurden mit NaOH, $H_2O$, Aceton, HMDS und durch Trocknen bei 110° C vorbehandelt.

Tab. 24: Gasphasenthermolyse von 7 bei 242,50° C
(4µl Triethylamin, Anfangsdruck: p = 0,41 Torr)
AGC (70m CW+KOH, 75° C)

| Prod.[%] t[min]. | 7 | 6 u./od. 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 100 | - | - | - | - | - | - | - |
| 60 | 99,96 | - | - | - | - | - | 0,04 | - |
| 240 | 99,93 | - | - | - | - | - | 0,07 | - |
| 1397 | 99,75 | - | - | - | - | - | 0,25 | - |
| 3100 | 99,44 | 0,04 | - | - | - | 0,07 | 0,42 | 0,03 |
| 4320 | 99,21 | 0,05 | - | - | 0,03 | 0,11 | 0,51 | 0,09 |
| 7295 | 98,41 | 0,07 | - | 0,11 | 0,12 | 0,35 | 0,79 | 0,15 |
| $t_R$[s] | 996 | 1127 | - | 1753 | 1860 | 1905 | 1928 | - |

Korrelationskoeffizient: - 0,9925
Abnahmekonstante: 0,3519 E-7 ($s^{-1}$)
Absoluter Fehler: 0,2171 E-8
Prozentualer Fehler: ± 6,17%
Achsenabschnitt: 0,2463 E-3 ± 0,4859 E-3

Tab. 25: Gasphasenthermolyse von 7 bei 261,50° C
(Anfangsdruck: p = 0,31 Torr)
AGC (70m CW+KOH, 75° C)

| Prod.[%] t[min] | 7 | 6 u./od. 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 100,00 | - | - | - | - | - | - | - |
| 60 | 99,87 | 0,08 | - | - | - | - | 0,05 | - |
| 210 | 99,75 | 0,07 | - | - | - | - | 0,18 | - |
| 360 | 99,62 | 0,09 | - | - | - | - | 0,29 | - |
| 1380 | 98,87 | 0,10 | - | - | 0,05 | 0,13 | 0,81 | 0,04 |
| 1480 | 98,49 | 0,09 | - | 0,07 | 0,06 | 0,19 | 0,98 | 0,12 |
| 4290 | 96,67 | 0,10 | 0,06 | 0,27 | 0,29 | 0,63 | 1,66 | 0,35 |
| 4770 | 96,29 | 0,10 | 0,06 | 0,31 | 0,39 | 0,76 | 1,72 | 0,37 |
| $t_R$[s] | 827 | 935 | 1225 | 1463 | 1552 | 1590 | 1610 | - |

Korrelationskoeffizient: - 0,9973
Abnahmekonstante: 0,1279 E-6 ($s^{-1}$)
Absoluter Fehler: 0,4225 E-8
Prozentualer Fehler: ± 3,30%
Achsenabschnitt: - 0,1361 E-2 ± 0,6458 E-3

Tab. 26: Gasphasenthermolyse von 7 bei 274,15° C
(Anfangsdruck: p = 0,29 Torr)
AGC (70m CW+KOH, 75° C)

| Prod.[%] t[min] | 7 | 6 u./od. 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 100,00 | - | - | - | - | - | - | - |
| 65 | 99,74 | - | - | - | - | - | 0,26 | - |
| 185 | 99,41 | 0,09 | - | - | - | - | 0,49 | 0,01 |
| 1140 | 96,64 | 0,09 | - | - | 0,09 | 0,27 | 2,54 | 0,37 |
| 1440 | 96,07 | 0,11 | - | - | 0,12 | 0,31 | 2,97 | 0,42 |
| 2595 | 93,68 | 010 | - | 0,29 | 0,35 | 0,66 | 4,33 | 0,59 |
| 3060 | 93,40 | 0,13 | - | 0,30 | 0,39 | 0,71 | 4,59 | 0,48 |
| 4290 | 91,20 | 0,14 | 0,08 | 0,47 | 0,59 | 1,16 | 5,28 | 1,08 |
| $t_R$[s] | 765 | 850 | 1076 | 1256 | 1325 | 1354 | 1371 | - |

Korellationskoeffizient: - 0,9914
Abnahmekonstante: 0,3524 E-6
Absoluter Fehler: 0,2083 E-7
Prozentualer Fehler: ± 5,91%
Achsenabschnitt: - 0,5463 E-2 ± 0,2909 E-2

8.1.2. Präparative Thermolyse in der Gasphase (Strömungssystem)

In Vorversuchen wurde 7 bei verschiedenen Temperaturen (400, 500, 650 und 700° C) unter Vakuum von $2x10^{-4}$ - $9x10^{-5}$ mbar jeweils in Mengen von 7 - 10µl als 5% ige n-Heptan-Lösung thermolysiert. Die Pyrolyse-Apparatur ist unter 6.6c beschrieben. Zur präparativen Pyrolyse wurden 900µl (8,33mmol) 7 in einem 5ml-Kolben vorgelegt und mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nach dem Erreichen von $2x10^{-4}$ mbar mit Hilfe einer Turbo-Pumpe ließ man das geforene 7 (>99,9% rein) auf Raumtemperatur erwärmen und unter ziehendem Vakuum pyrolysieren. Die Umlagerungsprodukte wurden an einem Kühlfinger, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, aufgefangen. Nach beendeter Pyrolyse (ca. 15min) wurde das Pyrolysat unter Vakuum in einem 5ml Spitzkolben übergezogen.

Ausbeute: 825µl (91% d. Th.)

AGC (70m CW+KOH, 65° C)

| Produkte | [%] | $t_R$[s] |
|---|---|---|
| Cyclopentadien | 11,75 | 402 |
| Benzol | 0,34 | 660 |
| 7 | 47,27 | 783 |
| 16 | 1,24 | 884 |
| 6, 20 | 2,30 | 913 |
| 17 | 1,73 | 1583 |
| 13 | 19,12 | 1734 |
| 19 | 5,65 | 2171 |
| 15 | 2,93 | 2247 |
| 39 | 3,49 | 2277 |
| Rest | 4,18 | - |

Die Umlagerungsprodukte wurden zuerst über eine 4,5m Carbowax-Säule abgetrennt. Es wurden 8 Fraktionen gesammelt.

PGC (4,5m CW, 105° C)

| Fraktion | $t_R$[min] |
|---|---|
| Cyclopentadien | 6 |
| Benzol | 13,5 |
| 7 | 16 |
| 16 | 18,7 |
| 6, 20 | 20 |
| 17 | 34 |
| 13 | 37 |
| 15, 19, 39 | 44 - 56 |

Die letzte (8.) Fraktion wurde dann nochmals auf der ββ´-Oxydipropio - nitril-Säule (50° C) getrennt.

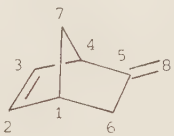
| Produkte | 15 | 19 | 39 |
|---|---|---|---|
| $t_R$[min] | 54 - 59 | 70 - 76 | 79 - 81 |

Die abgetrennten Produkte wurden hinsichtlich ihrer Reinheit analytisch gaschromatographisch überprüft und $^1$H-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

1,3-Cyclopentadien

$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,80 - 3,00 | m | 2 H | 5-$H_2$ |
| 6,20 - 6,60 | m | 4 H | 1-H, 2-H, 3-H, 4-H |

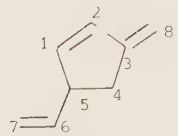



5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7 ) (reisoliert)

AGC (70m CW+KOH, 75° C): $t_R$ 7 = 888s, 99,71% rein

$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 1,43 | B-Teil eines $ABX_n$-Systems | 1 H | 7a-H, $^2J_{7a,7s}$ = - 8,2 Hz |
| 1,60 | A-Teil eines $ABX_n$-Sytems | 1 H | 7s-H |
| 1,76 | B-Teil eines $ABX_n$-Systems | 1 H | 6n-H |
| 2,25 | A-Teil eines $ABX_n$-Systems | 1 H | 6x-H |
| 2,96 | m | 1 H | 1-H |
| 3,15 | m | 1 H | 4-H |
| 4,72 | m | 1 H | 8E-H |
| 5,00 | m | 1 H | 8Z-H |
| 6,09 | m | 2 H | 2-H, 3-H |




3-Methylen-5-vinyl-1-cyclopenten ( 16 )

AGC (70m CW+KOH, 75° C)

| Produkte | 7 | 16 | 6, 20 | Rest |
|---|---|---|---|---|
| [%] | 7,34 | 88,71 | 3,72 | 0,23 |
| $t_R$[s] | 869 | 967 | 994 | - |

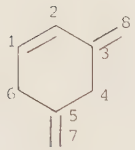
$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,00 - 3,20 | m | 2 H | 4-$H_2$ |
| 3,20 - 3,57 | m | 1 H | 5-H |
| 5,55 - 6,12 | m | 4 H | 7-$H_2$, 8-$H_2$ |
| 6,33 - 7,17 | m | 3 H | 1-H, 2-H, 6-H |

6- und 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 6 ) und ( 20 ):

Das $^1$H-NMR-Spektrum von Fraktion 5 (PGC: $t_R$ = 20min) erwies sich als ein Gemisch von 6 und 20.

AGC (86m 1,2,3-Tris(2-cyanoethoxy)propan-Säule, 0° C) ergab ein Produkt - verhältnis: 6 : 20 = 1,0 : 1,86.




3,5-Dimethylcyclohexen ( 17 )

AGC (70m CW+KOH; 65° C)

| Produkte | Ethylbenzol | 17 | m-Xylol | 13 | Rest |
|---|---|---|---|---|---|
| % | 11,96 | 76,79 | 3,10 | 6,15 | 2,00 |
| $t_R$[s] | 1404 | 1649 | 1725 | 1795 | - |

$^1$H-NMR (250 Mhz, $CDCl_3$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,87 | s (br) | 2 H | 6-$H_2$ |
| 3,03 | s | 2 H | 4-$H_2$ |
| 4,77 | s (br) | 4 H | 7-$H_2$, 8-$H_2$ |
| 5,78 | dt | 1 H | 1-H, $^3J_{1,2}$= 9,75 Hz, $^3J_{1,6}$= 3,7 Hz |
| 6,15 | dt | 1 H | 2-H, $^3J_{2,1}$= 9,75 Hz, $^4J_{2,6}$= 2,1 Hz |

Neben den Signalen von 17 sind im Spektrum die Signale von Ethylbenzol, m-Xylol und 13 sichtbar.

Ethylbenzol: δ/ppm 1,25 (t, $CH_3$), 2,64 (q, -$CH_2$-), 6,90 - 7,30 (arom. Prot.)

m-Xylol: δ/ppm 2,31 (s, $CH_3$), 6,90 - 7,30 (arom. Prot.)

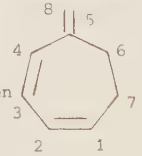
4-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13 )

AGC (70m CW+KOH, 75° C): $t_R$ 13 1721, 98,85% rein

$^1$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$/TMS) (s. Abb. 1. s. 17)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 0,26 | dt | 1 H | 7s-H, $^3J_{7s,6}$ ~ 5,7 Hz, $^2J_{7s,a}$ ~ $^3J_{7s,1}$ = -3,6 Hz |
| 0,94 | td | 1 H | 7a-H, $^2J_{7a,s}$ = - 3,6 Hz, $^3J_{7a,1}$ ~ $^3J_{7a,6}$ = 8,2 Hz |
| 1,28 | m (7 Lin.) | 1 H | 1-H |
| 1,41 | m (11 Lin.) | 1 H | 6-H |
| 2,64 | d (m. Fk.) | 2 H | 5-$H_2$ |
| 4,67 | s (m. Fk.) | 1 H | 8-H (E od. Z) |
| 4,85 | s (m. Fk.) | 1 H | 8-H (E od. Z) |
| 5,91 | d | 1 H | 3-H, $^3J_{3,4}$ = 9,9 Hz |
| 6,15 | dd qui | 1 H | 2-H, $^3J_{2,1}$ = 5,3 Hz, $^3J_{2,3}$ = 9,9 Hz |

5-Methylen-1,3-cycloheptadien ( 19 )




AGC (70m CW+KOH, 75° C): $t_R$ 19 = 2064, 99,07 rein

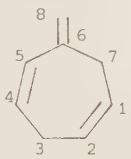
$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,05 - 2,65 | m | 4 H | 6-$H_2$, 7-$H_2$ |
| 4,78 | m | 1 H | 8-H (E od. Z) |
| 4,90 | m | 1 H | 8-H (E od. Z) |
| 5,55 - 6,45 | m | 4 H | 1-H, 2-H, 3-H, 4-H |

$^1$H-NMR (250 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,10 | "q" | 2 H | 7-$H_2$ |
| 2,35 | "t" | 2 H | 6-$H_2$ |
| 4,72 | q | 1 H | 8-H (E od. Z), q: 0,9 Hz |
| 4,90 | dt | 1 H | 8-H (E od. Z), d: 1,5 Hz, t: 0,7 Hz |
| 5,70 | d"t" | 1 H | 1-H, d: 11,5 Hz, t: 3,9 Hz |
| 5,80 | "d" | 2 H | 2-H, 3-H, $^3J$ = 3,9 Hz |
| 6,23 | d | 1 H | 4-H, $^3J_{4,3}$ = 11,6 Hz |

6-Methylen-1,4-cyclohepta - dien ( 15 )



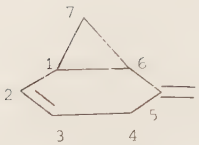

AGC (20m Marlophen 814, 50° C): $t_R$ 15 = 489s, 98,15% rein

$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,75 - 3,15 | m | 4 H | 3-$H_2$, 7-$H_2$ |
| 4,65 | s (br) | 1 H | 8-H (E od. Z) |
| 4,75 | m | 1 H | 8-H (E od. Z) |
| 5,30 - 6,55 | m | 4 H | 1-H, 2-H, 4-H, 5-H |

$^1$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$/TMS) (s. Abb. 4. S. 40)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,94 | "t" | 2 H | 3-$H_2$ |
| 3,07 | d | 2 H | 7-$H_2$ |
| 4,72 | m (eng) | 1 H | 8-H (E od. Z) |
| 4,82 | "s" | 1 H | 8-H (E od. Z) |
| 5,60 | dt | 1 H | 4-H |
| 5,88 | m | 2 H | 1-H, 2-H |
| 6,12 | d (m. Fk.) | 1 H | 5-H |




5-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 39 )

AGC (70m CW+KOH, 75° C): $t_R$ 39 = 2771s, 89,26 rein ( enthält ca. 4 - 6% 15)

$^1$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 0,94 | q | 1 H | 7s-H, J~ 4 Hz |
| 1,09 | m (6 Lin.) | 1 H | 7a-H |
| 1,51 | m | 1 H | 1-H |
| 1,92 | dt | 1 H | 6-H |
| 2,68 | d (eng) | 2 H | 4-$H_2$ |
| 4,82 | m (eng) | 1 H | 8-H (E od. Z) |
| 4,98 | d | 1 H | 8-H (E od. Z) |
| 5,44 | dt | 1 H | 3-H, J ~ 10 Hz, J ~ 5 Hz |
| 6,04 | m | 1 H | 2-H |

8.2. Synthese von 5-[$^2H_2$]-Methylen-6,6-[$^2H_2$]bicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 7-5,5,8,8-$d_4$ )

8.2.1. [$^2H_2$]-Methylenjodid [38]

45,0g (0,3mol) Natriumjodid und 18,0g (0,33mol) Natriummethylat wurden 3h bei 60° C und 3mm Hg getrocknet. Zu dieser Mischung fügte man unter Argon 100cm$^3$ p-Dioxan (frisch über $LiAlH_4$ dest.), 60cm$^3$ $D_2O$ (99,75 Atom-%D) sowie 100g (0,37mol) Methylenjodid. Unter Lichtausschluß wurde 16h unter Rückfluß erhitzt. Nach Extrahieren mit einmal 150cm$^3$ und viermal 100cm$^3$ n-Pentan, Waschen der vereinigten Pentanphasen mit vermal 50cm$^3$ Wasser und Trocknen über $Na_2SO_4$ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Anschließende Destillation des Rückstandes im Vakuum ergab leicht gelbliches [$^2H_2$]-Methylenjodid.

Ausbeute: 85,8g (86% d. Th.)
Sdp.: 66 - 68° C/15mm Hg
Lit.: 69 - 70° C/15mm Hg [38]

MS (30 eV):
5,63% $D_o$; 22,81% $D_1$ und 71,56% $D_2$
Deuteriumgehalt: 1,66 g-Atom D/mol

Erneuter Austausch mit 50cm$^3$ $D_2O$, 36,0g (0,24mol)Natriumjodid und 14,4g (0,27mol) Natriummethylat in 80cm$^3$ p-Dioxan ergab 62,2g (65% d. Th.) $CD_2J_2$:

MS (30 eV)

1,33% $D_o$; 9,58% $D_1$ und 89,09% $D_2$

Deuteriumgehalt: 1,88 g-Atom D/mol

Nach einem driten Austausch mit 40cm$^3$ $D_2O$, 30,0g (0,20mol) Natriumjodid und 12,0g (0,22mol) Natriummethylat in 60cm$^3$ p-Dioxan isolierte man 48,45g (48% d. Th.) [$^2H_2$]-Methylenjodid.

MS (30 eV)

1,07% $D_o$; 4,4% $D_1$ und 94,53% $D_2$

Deuteriumgehalt: 1,94 g-Atom D/mol

Der Fortgang des Wasserstoff:Deuterium-Austausches wurde qualitativ auch durch Abnahme der 3045, 1105 und 715cm$^{-1}$-IR-Banden des [$^1H_2$]-Methylen - jodids, der Zu- und Abnahme der 1075 und 780cm$^{-1}$-IR-Banden des [$^2H_1$]-Methylenjodid und der Zunahme der 2290 und 830cm$^{-1}$-IR-Banden des [$^2H_2$]-Methylenjodids verfolgt.

8.2.2. 3,3-[$^2H_2$]-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on ( 55-$d_2$ )

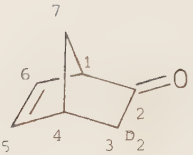
Im Argonstrom gab man portionsweise 2,9g (0,13mol) frisch geschnittenes Natrium zu einer gut gerührten Lösung von 80cm$^3$ $D_2O$ (99,75% Atom-% D) und 100cm$^3$ p-Dioxan (Frisch über $LiAlH_4$ dest.). Nach Fertigstellung der NaOD-Lösung addierte man 10,0g (92mmol) bicyclisches Keton 55 und erwärmte 48h auf 75° C. Die abgekühlte tiefbraune Reaktionslösung wurde 16h mit n-Pentan perforiert. Die Pentan-Lösung wurde viermal mit je 100cm$^3$ kaltem Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei $10^{-3}$mm Hg Kurzweg übergezogen.

Ausbeute: 3,15g (39,5% d. Th.)

MS (30 eV):

2,99% $D_o$; 4,65% $D_1$ und 92,36% $D_2$

Deuteriumgehalt: 1,90 g-Atom D/mol




3,3-[$^{2}H_{2}$]-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on ( 55-3,3-$d_2$ )

$^{1}$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 1,98 | B-Teil eines $ABX_n$-Systems | 1 H | 7a-H, $J_{7a,s}$ = 9,2 Hz |
| 2,17 | A-Teil eines $ABX_n$-Systems | 1 H | 7s-H, $J_{7s,a}$ = 9,2 Hz |
| 2,90 | m | 1 H | 1-H |
| 3,12 | m | 1 H | 4-H |
| 6,10 | dd | 1 H | 6-H, $J_{6,5}$ = 5,7 Hz, $J_{6,1}$ = 3 Hz |
| 6,47 | dd | 1 H | 5-H, $J_{5,6}$ = 5,7 Hz, $J_{5,4}$ = 3 Hz |

Deuteriumgehalt aus $^{1}$H-NMR-Spektrum: 1,94 g-Atom D/mol

8.2.3. 5-{$^2H_2$]-Methylen-6,6-[$^2H_2$]-bicyclo[2.2.1]hept-2-en ( 7-6,6,8,8-$d_4$ )

Die Olefinierung des Ketons 55-3,3-$d_2$ wurde nach der Methode von Hasselmann durchgeführt.[38] Dazu wurden unter Argon 370,4g (27,4cm$^3$) Quecksilber mit 1,2g (49,4mg-Atom) Magnesium-Spänen unter Rühren und Erwärmen zum Amalgam umgesetzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde mit 50cm$^3$ Ether (von $LiAlH_4$ dest.) überschichtet und unter Rühren in 0,5h eine Lösung von 10,7g (40mmol) $CD_2J_2$ und 2,8g (25,6mmol) des Ketons 55-3,3-$d_2$ in 50cm$^3$ abs. Ether zugetropft. Hierbei erwärmte sich die Reaktionslösung unter Trübung bis zum leichten Sieden. Nach 3h Rühren bei Raumtemperatur wurde die flüssige Phase auf 30cm$^3$ eiskalte $NH_4Cl$-Lösung dekantiert. Nach dreimaligem Digerieren des quecksilberhaltigen Bodenkörpers mit je 10cm$^3$ Ether wurden die organischen Phasen vereinigt und dreimal mit j 10cm$^3$ Wasser gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel über eine kurze Vigreux-Kolonne bei Normaldruck weitgehend abdestilliert und der Rückstand Kurzweg unter Vakuum ($10^{-2}$mm Hg) destilliert.

Ausbeute: 1,46g (53% d. Th.)

Zur spektroskopischen Charakterisierung und für die Flow-Pyrolyse wurde das Olefin 7-6,6,8,8-$d_4$ PGC abgetrennt.

PGC (2,7m CW, 105° C)

$t_R$ 7-6,6,8,8-$d_4$ = 12 - 14min

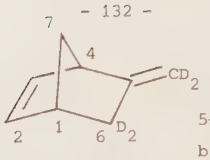
AGC (88m CW+KOH, 100° C)

$t_R$ 7-6,6,8,8-$d_4$ = 792s, 99,66% rein

MS (15 eV)

0,96 $D_2$; 12,26% $D_3$ und 86,83% $D_4$

Deuteriumgehalt: 3,86 g-Atom D/mol




5-[$^2H_2$]-Methylen-6,6-[$^2H_2$]-bicyclo[2.2.1]hept-2-en

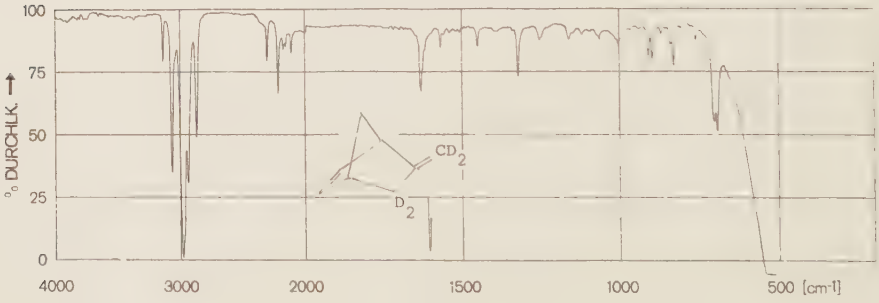
$^1$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$/TMS) (s. Abb. 2. S.21) 7-6,6,8,8-$d_4$

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 1,41 | d(t) B-Teil ei ABX$_n$ Systems | 1 H | 7a-H, $^2J_{7a,s}$ = - 8,2 Hz, $^3J_{7a,1} \sim {}^3J_{7a,4} <$ 0,8 Hz |
| 1,59 | d(t) A-Teil e. ABX$_n$-Systems | 1 H | 7s-H, $^2J_{7s,a}$ = - 8,2 Hz $^3J_{7s,1} \sim {}^3J_{7s,4} \sim$ 0,9 Hz |
| 2,95 | s (br) | 1 H | 1-H |
| 3,12 | s (br) | 1 H | 4-H |
| 6,01 | dd ABX$_n$-System | 1 H | 2-H, $^3J \sim$ 5,5 Hz, J = 2,9 Hz |
| 6,08 | dd ABX$_n$-System | 1 H | 3-H, $^3J$ = 5,5 Hz, J = 2,8 Hz |

IR (Film): u.a.

3138 (w, =CH); 3065 (s, =CH); 2980 (vs, CH); 2935; 2870, 2300 (w, CD); 2215 (m, CD); 2168 (w, CD); 2150 (w, CD); 2110 ( w, CD); 1630 (m, C=C); 1568; 1450; 1322; 908; 895; 827; 702; 692cm$^{-1}$.

Abb.:9: IR-Spektrum von 7-6,6,8,8-$d_4$



8.3. Präparative Thermolyse von 7-6,6,8,8-$d_4$ in der Gasphase (Strömungs - system)

Zur präparativen Pyrolyse wurden 900µl 7-6,6,8,8-$d_4$ (99,66% rein) analog 8.1. unter ziehendem Vakuum ($2x10^{-4}$ mm HG) bei 700° C pyrolysiert.

Ausbeute: 780µl (86,7% d. Th. )

AGC (88m CW+KOH, 75° C)

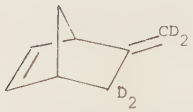
| Produkt | % | $t_R$[s] |
|---|---|---|
| Allen | 2,08 | 537 |
| Cyclopentadien | 17,22 | 606 |
| 7-$d_4$ | 27,29 | 932 |
| 16-$d_4$ | 2,19 | 1014 |
| 6-$d_4$, 20-$d_4$ | 1,56 | 1039 |
| 17-$d_4$ | 2,92 | 1604 |
| 13-$d_4$ | 15,00 | 1738 |
| 19-$d_4$ | 9,46 | 2112 |
| 15-$d_4$, | 12,57 | - |

Die Thermolysehauptprodukte wurden über eine 2,4m ββ´-Oxydipropionitril - Säule präparativ abgetrennt.

PGC (2,4m ββ´-Oxydipropionitril-Säule, 50° C)

| Produkte | $t_R$[min] |
|---|---|
| Cyclopentadien | 3,3 - 5 |
| 7-$d_4$ | 12 - 14,5 |
| 13-$d_4$ | 34 - 39,5 |
| 17-$d_4$ | 40 - 44 |
| 19-$d_4$ | 49 - 54 |
| 15-$d_4$ | 62 - 68 |
| 39-$d_4$ | 69 - 72 |

Die abgetrennten Produkte wurden bezüglich ihrer Reinheit AGC überprüft und $^1$H-NMR- sowie IR-spektroskopisch charakterisiert.




7-$d_4$ (reisoliert)

AGC (88m CW+KOH, 80° C)

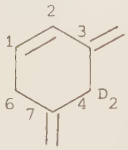
$t_R$ 7-$d_4$ = 766 s, 99,36% rein

MS (15 eV):

1,26% $D_o$; 0,05% $D_1$; 0,52% $D_2$; 11,97% $D_3$ und 86,19% $D_4$

Deuteriumgehalt: 3,82 g-Atom-D/mol

Die aufgenommenen Spektren ($^1$H-NMR, IR) des reisolierten 7-$d_4$ zeigten vollständige Übereinstimmung mit denen des Startmaterials 7-$d_4$.




3-[$^2H_2$]-5-Dimethylen-4,4-[$^2H_2$]-cyclo - hexen 1 ( 17-4,4,7,7-$d_4$ )

AGC (88m CW+KOH, 80° C), $t_R$ 17-4,4,7,7-$d_4$ = 2113s, 84,75% rein

$^1$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,88 | m ("q") | 2 H | 6-$H_2$ |
| 4,78 | m ("s"+"t") | 2 H | 7-$H_2$ |
| 5,81 | dt | 1 H | 1-H, d: $^2J_{1,2}$= 9,8 Hz, t: $^3J_{1,6}$= 3,7 Hz |
| 6,20 | dt | 1 H | 2-H, d: $^3J_{2,1}$= 9,8 Hz t: $^3J_{2,6}$= 2,3 Hz |

4-[$^2H_2$]-Methylen-5,5-[$^2H_2$]-bicyclo[4.1.0]hept-2-en ( 13-5,5,8,8-$d_4$ )

AGC (88m CW+KOH, 80° C): $t_R$ 13-5,5,8,8-$d_4$, 99,5% rein

MS (15 eV):

0,05% $D_o$; 0,684 $D_2$; 15,40% $D_3$ und 83,47% $D_4$

Deuteriumgehalt: 3,82 g-Atom-D/mol

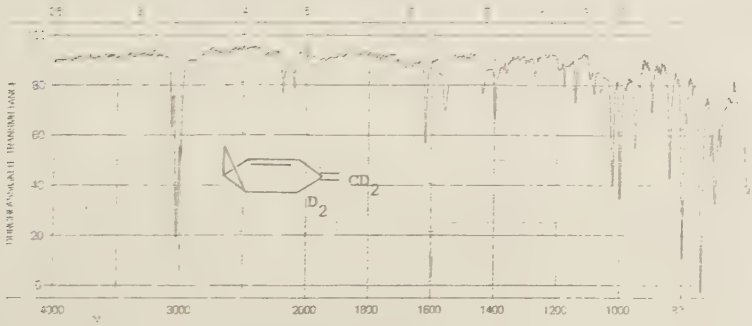
$^1$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$/TMS) (s. Abb. 1. S. 17)

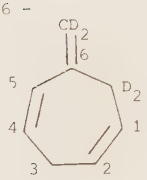
| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 0,26 | dt | 1 H | 7s-H, d: $^3J_{7s,6}$= 6,0 Hz, t: $^3J_{7s,1}$= 3,8 Hz, t: $^3J_{7s,a}$ = 3,87 Hz |
| 0,94 | td | 1 H | 7a-H, t: $^3J_{7a,1} \sim {}^3J_{7a,6}$ = 8,23 Hz d: $^3J_{7a,s}$ = - 3,87 Hz |
| 1,27 | tdd | 1 H | 1-H, t: $^3J_{1,6} = {}^3J_{1,7a}$ = 8,1 Hz d: $^3J_{1,7s}$ = 4,2 Hz |
| 1,39 | td | 1 H | 6-H, t: $^3J_{6,1} \sim {}^3J_{6,7a} \sim$ 7,9 Hz, d: $^3J_{6,7s}$ = 6,1 Hz |
| 5,91 | d | 1 H | 3-H, $^3J_{3,2}$ = 9,84 Hz |
| 6,15 | dd | 1 H | 2-H, $^3J_{2,3}$ = 9,84 Hz, $^3J_{2,1}$ 5,16 Hz |

IR (Film): u.a.

3068 (m, =CH); 3030 (s, =CH); 2995 (m, CH); 2188 (m, CD); 2145 (V, CD); 2100 (m, CD); 1622 (m, C=C); 1560 (m, C=C); 1440; 1400; 1140; 1025; 1000; 950; 840; 800; 740; 695 $cm^{-1}$.

Abb. 10: IR-Spektrum von 13-5,5,8,8-$d_4$






AGC (80m PPG, 80° C): $t_R$ 15-7,7,8,8-$d_4$, 97,9% rein

MS (15 eV)

0,81% $D_2$; 13,99% $D_3$ und 85,20% $D_4$

Deuteriumgehalt: 3,84 g-Atom D/mol

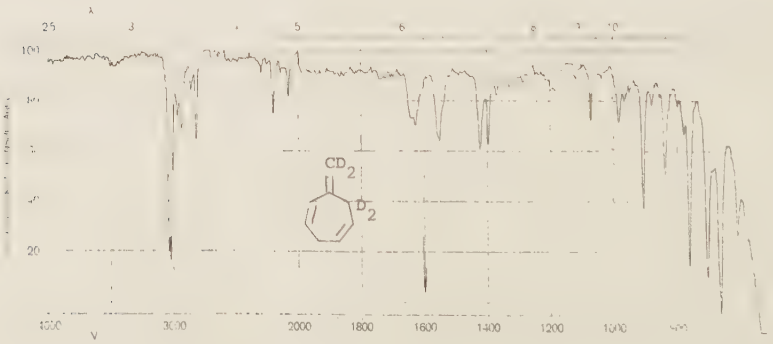
$^1$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$/TMS) (s. Abb. 4. S. 40)

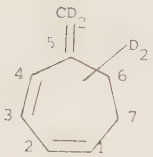
| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,95 | ddd | 2 H | 3-$H_2$, $^3J_{3,4}$= 5,70 Hz, $^3J_{3,2}$= 4,40 Hz, $^3J_{3,5}$= 1,73 Hz |
| 5,60 | dt | 1 H | 4-H d: $^3J_{4,5}$= 11,56 Hz, t: $^3J_{4,3}$= 5,70 Hz |
| 5,88 | m | 2 H | 1-H, 2-H |
| 6,12 | dt | 1 H | 5 H, d: $^3J_{5,4}$= 11,56 Hz, t: $^3J_{5,3}$ = 1,73 Hz |

IR (Film): u.a.

3035 (s, =CH); 3022 (s, =CH); 2965 (w, CH); 2935 (m, CH); 2858 (w, CH); 2818 (m, CH); 2300 (W, CD); 2200 (m, CD); 2140 (w, CD); 2080 (m, CD); 1625 (m, C=C); 1550 (m, C=C); 1425; 1395; 1072; 985; 840; 763; 707; 665 $cm^{-1}$.

Abb. 11: IR-Spektrum von 15-7,7,8,8-$d_4$






5-[$^2H_2$]-Methylen-x,x-[$^2H_2$]-1,3-cycloheptadien ( 19-$d_4$ )

AGC (88m CW+KOH, 80° C): $t_R$ 19-$d_4$ = 1895s; 84,7% rein

MS (15 eV):

0,50% $D_2$; 13,79% $D_3$ und 85,71% $D_4$

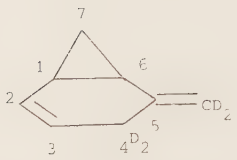
Deuteriumgehalt: 3,85 g-Atom D/mol

$^1$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,34 | "t" | 2,76 | allylische Protonen |
| 2,51 | "d" | | |
| 5,72 - 5,90 | m | | |
| 5,92 - 6,05 | m | 3,24 H | olefinsiche Protonen (4 H mit 3 D) |
| 6,25 | "t" (d+s(br)) | | |

IR (Film): u.a.

3025 (s, =CH); 2925 (m, CH); 2345 (w, CD); 2200 (w, CD); 2155; 2090 (w, CD); 1577 (w, C=C); 1540 (w, C=C); 1428; 715 (s); 688 (m) $cm^{-1}$.




5-[$^{2}H_{2}$]-Methylen-4,4-[$^{2}H_{2}$]-bicylo[4.1.0]hept-2-en ( 39-4,4,8,8-$d_4$ )

AGC (88m CW+KOH, 80° C): $t_R$ 39-4,4,8,8-$d_4$ = 2272s, 85,2% rein

$^{1}$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 0,93 | q | 1 H | 7s-H, $^{3}J_{7s,1} \sim {}^{3}J_{7s,6} \sim {}^{2}J_{7s,a}$ = 4,85 Hz |
| 1,10 | td | 1 H | 7a-H, t: $^{3}J_{7s,1} \sim {}^{3}J_{7s,6}$ = 8,28 Hz<br>d: $^{2}J_{7a,s}$ = - 4,66 Hz |
| 1,53 | m (8 Lin.) | 1 H | 1-H |
| 1,93 | td | 1 H | 6-H, t: $^{3}J_{6,1} = {}^{3}J_{6,7a}$ = 8,28 Hz,<br>d: $^{3}J_{6,7s}$ = 5,17 Hz |
| 5,43 | d | 1 H | 3-H, $^{3}J_{3,2}$ = 9,83 Hz |
| 6,04 | dd | 1 H | 2-H, $^{3}J_{2,3}$ = 9,83 Hz, $^{3}J_{2,1}$ = 5,17 Hz |

## 9. Untersuchungen im Bicyclo[3.2.0]-System

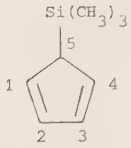
### 9.1. Synthese zum 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 )

#### 9.1.1. 5-Trimethylsilylcyclopenta-1,3-dien ( 61 )

115g (5,0g-Atom) Natrium wurden unter Argon in siedendem Toluol ($1500cm^3$; über $P_2O_5$ getrocknet) 15min mit einem Ultra-Turax emulgiert. Dann wurde die Mischung mit einem Eisbad abgekühlt. Über Nacht setzte sich das zer - kleinerte Natrium ab. Das Toluol wurde unter Argon abdekantiert. $800cm^3$ trockenes THF (von $LiAlH_4$ dest.) und $410cm^3$ (330g, 5,0mol) monomeres Cyclopentadien wurden tropfenweise innerhalb 2h unter Eisbad-Kühlung zugegeben. Die Mischung wurde 1h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 540,5g (5,0mol) Trimethylsilylchlorid während 5h zugetropft. Mit dem Zutropfen fiel sofort NaCl aus; dabei änderte sich die rotbraune Emulsion in eine gelbe, zähflüssige Reaktionsmischung. Nach 1h Rühren wurde über Nacht stehengelassen. Zu dieser Reaktionsmischung wurden zunächst $500cm^3$ Eiswasser gegeben und 10Min gerührt, dann mit $1000cm^3$ Eiswasser geschüttelt, die organische Phase abegetrennt und die wässrige Phase viermal mit $200cm^3$ Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden zweimal mit $250cm^3$ ges. $Na_2CO_3$-Lösung geschüttelt und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Einengung am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 313,0g (45% d. Th.)

Sdp.: 48 - 50° C/18mm Hg
Lit.: 43 - 44° C/19mm Hg [132a]
Lit.: 32° C/12mm Hg [132b]
Lit.: 27 - 35° C/6mm Hg [41]




5-Trimethylsilylcyclopenta-1,3-dien
( 61 )

$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| - 0,06 | s | 9 H | 61-3-Si$(CH_3)_3$ (a) |
| 0,14 | s | | 61-1-Si$(CH_3)_3$ (b) |
| 0,37 | s | | 61-2-Si$(CH_3)_3$ (c) |
| 2,88 | m | - | Methylenprotonen in (b), (c) |
| 2,95 | m | 1 H | 5-H (a) |
| 6,42 - 6,68 | m | 4 H | 1-H, 2-H, 3-H, 4-H (a) |
| 6,75 - 6,85 | m | - | Cyclopentadienprotonen in (b), (c) |

Peakhöhenverhältnis nach einigen Tagen, RT: a:b:c = 82:15:3

Lit.: a:b:c = 90: 7:3

IR (Film): u.a.

3095 (m, =CH); 3075 (m, =CH); 2960 (s, CH); 2900 (m, CH); 1645 (w, C=C); 1250 (s, Si-$CH_3$); 960; 955; 865; 840; 722 $cm^{-1}$.

Bei der ersten Destillation des 5-Trimethylcyclopenta-1,3-diens ( 61 ) blieb ein Rückstand zurück, der sich gesondert aufdestillieren ließ und $^1$H-NMR-spektroskopisch als 5,5-Bistrimethylsilylcyclopenta-1,3-dien analysiert wurde.

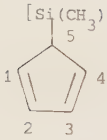
Ausbeute: 83,8g (16% d. Th.)

Sdp.: 75 - 78° C/8 - 10mm Hg

Lit.: 45° C/3mm Hg [133]

Lit.: 80°C/10mm Hg [133]

Lit.: 44,5°C/0,2mm Hg [134]




5,5-Bistrimethylsilylcyclopenta-1,3-dien

$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$/TMS)

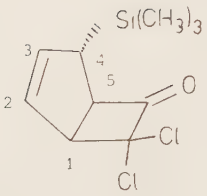
| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| - 0,10 | s | 18 H | $-(Si(CH_3)_3)_2$ |
| 6,43 | komplex BB'-Teil | 2 H | 1-H, 4-H |
| 6,63 | komplex AA'-Teil | 2 H | 2-H, 3-H |

Das $^1$H-NMR-Spektrum zeigt zwei Singuletts bei 0,10 und 0,53 ppm, die jeweils 12% und 1,6% des Isomerengemisches ausmachen und den Isomeren 1,5 und 2,5-Bistrimethylsilylcyclopenta-1,3-dien zuzuordnen sind.

9.1.2. 7,7-Dichlor-4-trimethylsilylbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 62 )

Zu einer refluxierenden Lösung von 125,2g (0,85mol) Dichloracetylchlorid und 232,8g (1,68mol) Trimethylsilylcyclopentadien ( 61 ) in 800cm$^3$ n-Pentan wurde unter Argon in 4h 88,2g (0,88mol) Triethylamin in 3000cm$^3$ n-Pentan zugetropft. Mit dem Zutropfen fiel sofort Trietyhlammoniumchlorid aus. Die Lösung färbte sich leicht gelb. Es wurde 2h unter Rückfluß erhitzt und über Nacht langsam gerührt. Das Ammoniumsalz wurde durch Aufnahme der Reaktionsmischung in 1000cm$^3$ Eiswasser gelöst, die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 200cm$^3$ n-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 75cm$^3$ 5% iger wässriger HCl-Lösung, dreimal mit je 75cm$^3$ 5% iger $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Als Vorlauf bekam man 83,18g nicht umgesetztes 61, dann 167,1g Cycloaddukt 62.

Ausbeute: 167,1g (61,5% d. Th.)
Sdp.: 65 - 68° C/10$^{-3}$mm Hg
Lit.: 90 - 93° C/2mm Hg [41]




7,7-Dichlor-4-trimethylsilylbi - bicyclo[4.1.0]hept-2-en-6-on ( 62 )

$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 0,05 | s | 9 H | $-Si-(CH_3)_3$ |
| 2,45 | m | 1 H | 4-H |
| 4,16 | m | 2 H | 1-H, 5-H |
| 5,55 - 5,78 | m | 1 H | 3-H |
| 5,85 - 6,13 | m | 1 H | 2-H |

IR (Film): u. a.

3580 (w, Oberton C=O); 3050 (w, =CH); 2958 (s, CH); 2895 (m, CH); 2870 (w, CH); 1805 (ss, C=O); 1595 (w, C=C); 1252 (s, $SiCH_3$); 1148; 1120; 1025; 935; 868; 845; 825; 755; 740; 712 $cm^{-1}$.

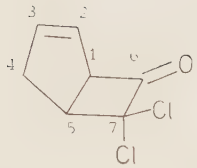
9.1.3. 6,6-Dichlorbicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on ( 63 )

31,2g (125mmol) 7,7-Dichlor-4-trimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on ( 62 ) wurden mit einer Mischung aus 270g konz. Schwefelsäure, 102g Methanol und 99$cm^3$ Eiswasser 90h unter Rückfluß bei 90° C gekocht. Die schwarze Reaktionsmischung wurde 36h lang mit 350$cm_3$ Ether perforiert. Die organische Phase wurde mit ges. $NaHCO_3$-Lösung neutral gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 16,3g (73,6% d. Th.)

Sdp.: 65 - 68° C/5mm Hg

Lit.: 55 - 59° C/2mm Hg [41]



7,7-Dichlor-4-trimethylsilylbicyclo[4.1.0]hept-2-en-6-on ( 62 )

$^1$H-NMR (60 Mhz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,70 - 3,04 | m | 2 H | 4-$H_2$ |
| 3,50 | td | 1 H | 5-H, t: J = 7,5 Hz, d: J = 2,5 - 3 Hz |
| 4,58 | m | 1 H | 1-H |
| 5,65 | m $ABX_n$-Sytem | 1 H | 3-H |
| 5,90 | m $ABX_n$-System | 1 H | 2-H |

IR Film): u. a.

3575 (w, Oberton C=O); 3060 (w, =CH); 2920 (m, CH); 2848 (w, CH); 1800 (s, C=O); 1608 (w, C=C); 1438; 1340; 1035; 1009; 820; 780; 725; 625 $cm^{-1}$.

9.1.4. Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on ( 59 )

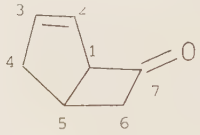
Zu 8,85g (50mmol) bicyclisches Dichlorketon 63 und 10,86g (150mmol) Pyridin in 35$cm^3$ Eisessig gab man portionsweise 13,1g (0,2g-Atom) akti - vierten Zink-Staub. Der Beginn der Reaktion zeigte sich durch die Ab - scheidung von weißen Zink-Salzen. Nach 16h Rühren bei 45° C versetzte man mit 80$cm^3$ Eiswasser und filtrierte vom überschüssigen Zink und nicht ge - lösten Salzen über eine Glasfilter-Nutsche. Der Rückstand wurde zweimal mit je 15$cm^3$ Wasser und zweimal mit je 15$cm^3$ Ether gewaschen. Das Filtrat wurde dreimal mit je 100$cm^3$ Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden mit halbkonzentrierter $NaHCO_3$-Lösung neutral gewaschen und schließlich zweimal mit je 30$cm^3$ kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 4,12g (77,2% d. Th.)
Sdp.: 48 - 50° C/10 - 11mm Hg
Lit.: 46 - 48° C/10mm Hg [41]

AGC (38m OV 101, 70° C)

| Produkt | 57 | 59 |
|---|---|---|
| % | 8 | 92 |
| $t_R$[s] | 533 | 598 |

Zum Retentionszeitvergleich stand eine Probe von 57 zur Verfügung.




Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on ( 59 )

$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,20 - 3,55 | m | 5 H | 4-$H_2$, 5-H, 6-$H_6$ |
| 4,05 - 4,40 | m | 1 H | 1-H |
| 5,50 - 5,78 | m | 1 H | 2-H |
| 5,78 - 6,05 | m | 1 H | 3-H |

IR (Film): u. a.

3525 (w, Oberton C=O); 3058 (m, =CH); 2975 (m, CH); 2910 (s, CH); 2850 (m, CH); 1770 (ss, C=O); 1603 (w, C=C); 1392; 1205; 1095; 1072; 722; 702 $cm^{-1}$.

9.1.5. 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 )

Durch einstündiges Rühren unter Argon bei 75° C wurden aus 2,8g (67mmol) einer ca. 55% igen NaH-Dispersion, aus der zunächst das Mineralöl durch dreimaliges Waschen mit je 12$cm^3$ trockenem Pentan, Dekantieren und Trocknen im Vakuum entfernt worden war, und 45$cm^3$ Dimethylsulfoxid (DMSO, frisch von $CaH_2$ dest.) das Dimethylsulfoxid-Carbanion generiert. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung kühlte man auf Raumtemperatur ab und injizierte zu der dunkelgrünen Lösung durch ein Septum 25,8g (75mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 70$cm^3$ DMSO. Nach 45min gab man zu der nun orangegrünen Lösung 5,4g (50mmol) Keton 59, gelöst in 10$cm^3$ DMSO, und rührte über Nacht bei 30° C. Die Produkte wurden anschließend gemeinsam mit ca. 60$cm^3$ DMSO bei 8mm Hg (40 - 60° C Badtemp.) in eine auf - 78° C gekühlte Vorlage abdestilliert, mit 60$cm^3$ Wasser versetzt und fünfmal mit je 20$cm^3$ Pentan extrahiert. Man wusch zweimal mit je 10$cm^3$ Wasser und trocknete über $MgSO_4$. Das Pentan wurde bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonne

abdestilliert, der Rückstand (5,6g) PGC aufgetrennt.

Ausbeute: 3,5g (66% d. Th.) (laut $^{1}$H-NMR-Spektrum)

PGC (2,5m DC 200, 110° C)

| Produkte | n-Pentan | Benzol | 20 |
|---|---|---|---|
| $t_R$[min] | 3 - 4 | 7 - 9 | 18 - 22 |

Das abgetrennte 20 wurde AGC überprüft.

AGC (102m 1,2,3-Tris-(-2-cyanoethoxy)-propan, 0° C):

$t_R$ 20 = 2945s, 95,66% rein

$t_R$ 6 = 3023s, 4,34%

(Zum Retentionszeitenvergleich stand eine Probe von 6 zur Verfügung.)

Für die kinetische Messung und Spektren wurde 20 zunächst durch präparative Thermolysen in der Gasphase und dann durch PGC Abtrennung vom nicht gewünschten 6 befreit.

9.1.6. Präparative Thermolyse des Gemisches von 20 + 6

Die präparativen Thermolysen wurden in der Gasphase (stationär) in der unter 6.6b beschriebenen Apparatur gemäß der dort angegebenen Handhabung durchgeführt. Es wurden zuerst 100µl und dann fünfmal je 200µl Gemisch 20+ 6 4h bei 230° C thermolysiert.

Vor der präparativen gaschromatographischen Abtrennung wurde das Thermolysat AGC untersucht.

AGC (70m CW+KOH, 75° C)

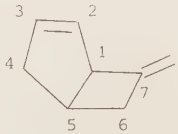
| Produkte | % | $t_R$[s] |
|---|---|---|
| 7 | 4,83 | 980 |
| 20 | 34,88 | 1113 |
| 82 | 0,04 | 1439 |
| 80 | 0,21 | 1710 |
| 81 | 0,34 | 1814 |
| 79 | 0,4 | 1861 |
| 13 | 59,18 | 1900 |
| Rest | 0,11 | - |

Die aus den sechs Thermolysen erhaltenen Thermolysate wurden PGC abgetrennt.

PGC (2,4m ββ´-Oxydipropionitril-Säule, 45° C)

| Produkte | 7 | 20 | 13 |
|---|---|---|---|
| $t_R$[min] | 15 - 17 | 19 - 22 | 52 - 57 |

Die Produkte wurden aufgefangen und $^1$H-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Unter obigen Bedingungen wurde das nicht gewünschte 6 vollständig zu 7 thermolysiert, von dem sich das gewünschte 20 gut durch PGC abtrennen ließ.




Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on ( 59 )

AGC (102m 1,2,3-Tris-(-2-cyanoethoxy)propan, 0° C):

$t_R$ 20 = 2459s, 99,90% rein

$^1$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$/TMS) (s.Abb. 3. S. 25)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,24 | (dq) B-Teil "$ABX_n$-System" | 1 H | 6n-H, d: $^2J_{6n,x}$ = - 16,5 Hz, q: J = 2,7 Hz |
| 2,35 | m | 1 H | 5-H |
| 2,60 | (dd"q") A-Teil "$ABX_n$-System" | 1 H | 6x-H, d: $^2J_{6x,n}$ = - 16,5 Hz, d: J = 8,3 Hz, "q": J = 2,0 Hz |
| 2,77 - 2,93 | m | 2 H | 4-$H_2$ |
| 3,83 | s (br.) | 1 H | 1-H |
| 4,56 | q | 1 H | 8E-H, J = 2,1 Hz |
| 4,72 | q | 1 H | 8Z-H, J = 2,3 Hz |
| 5,70 | "dq" B-Teil "ABX-System" | 1 H | 3-H, d: $^3J_{3,2}$ = 5,0 Hz, "q": J = 2,3 Hz |
| 5,77 | "dq" A-Teil "ABX-System" | 1 H | 2-H, d: $^3J_{2,3}$ = 5,0 Hz, "q": J = 2,0 Hz |

IR (Film): u. a.(s. Abb. 12)

3060 (m, =CH); 2965 (m, CH); 2905 (s, CH); 2840 (m, CH); 1758 (w, Oberton CH); 1670 (s, C=C); 1608 (w, C=C); 1445; 1423; 1348; 1018; 930; 880 $cm^{-1}$.

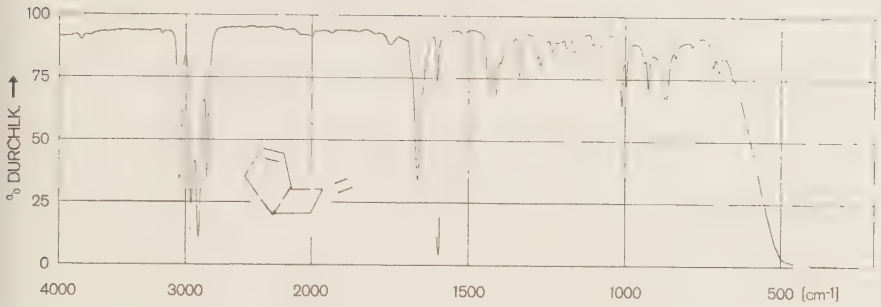
MS (70 eV):

m/e = 106 (5%, $M^+$); 105 (24%, $M^+$-H); 91 (100%, M-$CH_3^+$); 78 (77%, $C_6H_5^+$); 66 (69%, $C_5H_6^+$); 51 (15%); 39 (35%, $C_3H_3^+$).

Elementaranalyse:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_8H_{10}$ (106,16) | Ber.: | C 90,50 | H 9,50 |
| | Gef.: | C 90,45 | H 9,59 |

Abb. 12: IR-Spektrum von ( 5a )




$^{13}$C-NMR (90 MHz, $CDCl_3$)

| δ/ppm | Struktur | Zuordnung |
|---|---|---|
| 153,23 | s | C-7 |
| 131,83 | d | C-2$^+$ |
| 13.63 | d | C-3$^+$ |
| 104,22 | t | C-8 |
| 56,72 | d | C-1 |
| 39,99 | t | C-6$^+$ |
| 37,66 | t | C-4$^+$ |
| 31,70 | d | C-5 |

+ Zuordnung C-2,3 und C-4,6 unsicher

9.2. Thermolyse von 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en ( 20 )

Gasphase (stationär):

Die Thermolysen in der Gasphase wurden in der unter 6.6b beschriebenen Apparatur analog der dort abgegebenen Handhabung durchgeführt. Als Lösungsmittel zur Aufnahme der Thermolyseprodukte diente n-Heptan. Zur Vermeidung von katalytischen Effekten wurde der Reaktionskolben mit Triethylamin und HMDS konditioniert. Die verwendeten 1ml-Schliffampullen wurden ebenfalls ($NaOCH_3$, $H_2O$, Aceton, HMDS, Trocknen bei 110° C) vorbehandelt.

Kinetische Messungen:

Die Kinetik der Abnahme von 20 wurde in der Gasphase im Temperaturbereich von 193,60 - 236,40° C gemessen. Dazu transferierte man jeweils 8µl 20, 4µl Triethylamin und 4µl Toluol als Standard in den Reaktionskolben und entnahm aliquote Teile nach verschiedenen Zeiten, die in ca. 12µl n-Heptan aufgenommen und gaschromatographisch analysiert wurden.

Tab. 27: Gasphasenthermolyse von 20 bei 192,84° C

(4µl Triethylamin, 4µl Toluol als Standard, Anfangsdruck: p = 0,7 Torr)

AGC (7om CW+KOH, 75° C)

| Prod.[%] t[min] | 7 | 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest | ΣProd./Std. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,06 | 99,68 | - | - | - | - | 0,26 | - | - |
| 120 | 0,09 | 97,87 | - | - | - | - | 2,04 | - | 1,58 |
| 240 | 0,06 | 95,97 | - | - | - | - | 3,97 | - | 1,57 |
| 480 | 0,07 | 92,22 | - | - | 0,06 | 0,09 | 7,55 | 0,01 | 1,56 |
| 1840 | 0,13 | 87,17 | - | 0,04 | 0,06 | 0,13 | 12,47 | - | 1,56 |
| 1440 | 0,13 | 79,18 | - | 0,09 | 0,16 | 0,28 | 20,16 | - | 1,56 |
| 2040 | 0,18 | 72,02 | - | 0,18 | 0,23 | 0,52 | 26,89 | - | 1,55 |
| 2880 | 0,18 | 62,54 | - | 0,35 | 0,40 | 0,90 | 35,62 | 0,01 | 1,56 |
| 3720 | 0,18 | 54,59 | 0,09 | 0,49 | 0,46 | 1,53 | 42,66 | - | 1,56 |
| $t_R$[s] | 960 | 1085 | 1407 | 1669 | 1768 | 1810 | 1834 | - | - |

Korrelationskoeffizient: - 0,99996

Abnahmekonstante: 0,2717 E-5 ($s^{-1}$)

Absoluter Fehler: 0,1141 E-7

Prozentualer Fehler: ± 0,42%

Achsenabschnitt: - 0,5811 E-3 ± 0,1581 E-2

Tab. 28: Gasphasenthermolyse von 20 bei 198,91° C
(4µl Triethylamin, 4µl Toluol als Standard, Anfangsdruck: p = 0,75 Torr)
AGC (7Om CW+KOH, 75° C)

| Prod.[%] t[min] | 7 | 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest | ΣProd./Std. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,16 | 99,74 | - | - | - | - | 0,10 | - | - |
| 60 | 0,17 | 98,19 | - | - | - | - | 1,64 | - | 1,80 |
| 120 | 0,19 | 96,57 | - | - | - | - | 3,23 | 0,01 | 1,78 |
| 240 | 0,19 | 93,48 | - | - | - | - | 6,34 | - | 1,77 |
| 480 | 0,22 | 87,19 | - | - | - | - | 12,98 | 0,01 | 1,76 |
| 720 | 0,28 | 81,56 | - | - | - | 0,06 | 18,10 | - | 1,74 |
| 1500 | 0,31 | 64,97 | - | 0,10 | 0,16 | 0,32 | 34,14 | - | 1,77 |
| 2160 | 0,37 | 53,53 | - | 0,28 | 0,35 | 0,73 | 44,75 | - | 1,75 |
| 2880 | 0,34 | 43,25 | 0,05 | 0,43 | 0,63 | 1,23 | 54,07 | - | 1,75 |
| $t_R$[s] | 923 | 1045 | 1357 | 1614 | 1711 | 1752 | 1776 | - | - |

Korraltionskoeffizient: - 0,99996
Abnahmekonstante: 0,4846 E-5 ($s^{-1}$)
Absoluter Fehler: 0,1576 E-7
Prozentualer Fehler: ± 0,33%
Achsenabschnitt: 0,2051 E-2 ± 0,1339 E-2

Tab. 29 : Gasphasenthermolyse von 20 bei 207,04° C
(4µl Triethylamin, 4µl Toluol als Standard, Anfangsdruck: p = 0,70 Torr)
AGC (70m CW+KOH, 75° C)

| Prod.[%] t[min] | 7 | 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest | ΣProd./Std. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,12 | 99,78 | - | - | - | - | 0,10 | - | - |
| 60 | 0,21 | 96,32 | - | - | - | - | 3,47 | - | 1,59 |
| 120 | 0,21 | 93,29 | - | - | - | - | 6,50 | - | 1,57 |
| 240 | 0,21 | 86,93 | - | - | - | - | 12,86 | - | 1,57 |
| 570 | 0,26 | 71,19 | - | 0,06 | 0,12 | 0,15 | 28,21 | 0.01 | 1,57 |
| 1140 | 0,33 | 51,12 | - | 0,09 | 0,23 | 0,52 | 47,71 | - | 1,55 |
| 1440 | 0,37 | 43,11 | - | 0,30 | 0,41 | 0,86 | 54,90 | 0,09 | 1,56 |
| 1950 | 0,42 | 3163 | 0,07 | 0,46 | 0,69 | 1,29 | 65,43 | 0,01 | 1,52 |
| $t_R$[s] | 915 | 1035 | 1344 | 1597 | 1693 | 1734 | 1757 | - | - |

Korrelationskoeffizient: - 0,99997
Abnahmekonstante: 0,9803 E-5 ($s^{-1}$)
Absoluter Fehler: 0,3580 E-7
Prozentualer Fehler: ± 0,37%
Achsenabschnitt: - 0,4910 E-3 ± 0,2235 E-2

Tab. 30 : Gasphasenthermolyse von 20 bei 212,39° C

(4 l Triethylamin, 4 l Toluol als Standard, Anfangsdruck: p = 0,68 Torr)

AGC (70m CW+KOH, 75° C)

| Prod.[%] t[min] | 7 | 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest | ΣProd./Std. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,16 | 99,81 | - | - | - | - | 0,03 | - | - |
| 30 | 0,17 | 96,93 | - | - | - | - | 2,90 | - | 1,78 |
| 60 | 0,21 | 94,43 | - | - | - | - | 5,36 | - | 1,75 |
| 120 | 0,27 | 89,30 | - | - | - | - | 10,43 | - | 1,75 |
| 300 | 0,29 | 75,32 | - | - | 0,04 | 0,08 | 28,26 | 0,01 | 1,74 |
| 480 | 0,31 | 63,33 | - | - | 0,11 | 0,09 | 36,16 | - | 1,76 |
| 720 | 0,38 | 50,30 | - | 0,16 | 0,25 | 0,39 | 48,52 | - | 1,76 |
| 1440 | 0,44 | 25,16 | 0,06 | 0,44 | 0,72 | 1,44 | 71,73 | 0,01 | 1,73 |
| $t_R$[s] | 917 | 1037 | 1346 | 1601 | 1697 | 1738 | 1762 | - | - |

Korrelationskoeffizient: - 0,99999

Abnahmekonstante: 0,1596 E-4 ($s^{-1}$)

Absoluter Fehler: 0,3328 E-7

Prozentualer Fehler: ± 0,21%

Achsenabschnitt: - 0,1195 E-2 ± 0,1292 E-2

Tab. 31: Gasphasenthermolyse von 20 bei 218,04° C
(4µl Triethylamin, 4µl Toluol als Standard, Anfangsdruck: p = 0,68 Torr)
AGC (70m CW+KOH, 75° C)

| Prod.[%] t[min] | 7 | 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest | ΣProd./Std. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,15 | 99,82 | - | - | - | - | 0,03 | - | - |
| 30 | 0,17 | 95,67 | - | - | - | - | 4,16 | - | 1,71 |
| 60 | 0,21 | 91,23 | - | - | - | - | 8,56 | - | 1,72 |
| 90 | 0,27 | 87,45 | - | - | - | - | 12,28 | - | 1,71 |
| 120 | 0,28 | 83,23 | - | - | - | - | 16,48 | 0,01 | 1,75 |
| 330 | 0,34 | 60,67 | - | - | 0,09 | 0,20 | 38,70 | - | 1,73 |
| 510 | 0,34 | 45,99 | - | 0,13 | 0,16 | 0,53 | 52,77 | 0,08 | 1,70 |
| 780 | 0,34 | 30,29 | - | 0,40 | 0,35 | 0,70 | 67,95 | 0,03 | 1,66 |
| $t_R$[s] | 927 | 1048 | - | 1615 | 1712 | 1752 | 1776 | - | - |

Korrelationskoeffizient: - 0,99999
Abnahmekonstante: 0,2552 E-4 ($s^{-1}$)
Absoluter Fehler: 0,6097 E-7
Prozentualer Fehler: ± 0,24%
Achsenabschnitt: - 0,2111 E-2 ± 0,1386 E-2

Tab. 32 : Gasphasenthermolyse von 20 bei 235,95° C
(3µl Triethylamin, 4µl Toluol als Standard, Anfangsdruck: p = 0,67 Torr) .
AGC (70m CW+KOH, 75° C)

| Prod.[%] t[min] | 7 | 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest | ΣProd./Std. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,25 | 99,75 | - | - | - | - | - | - | - |
| 15 | 0,22 | 90,76 | - | - | - | - | 9,21 | - | 2,42 |
| 30 | 0,28 | 81,93 | - | - | - | - | 17,78 | - | 2,43 |
| 45 | 0,33 | 74,34 | - | - | - | - | 25,33 | 0,01 | 2,42 |
| 60 | 0,30 | 67,07 | - | - | - | - | 32,63 | - | 2,43 |
| 122 | 0,34 | 44,12 | - | - | - | 0,15 | 55,38 | 0,01 | 2,43 |
| 240 | 0,50 | 20,14 | - | 0,21 | 0,30 | 0,60 | 78,25 | - | 2,38 |
| 480 | 0,76 | 4,29 | - | 0,55 | 0,75 | 0,48 | 92,17 | - | 2,38 |
| $t_R$[s] | 926 | 1046 | - | 1614 | 1711 | 1752 | 1777 | - | - |

Korrelationskoeffizient: - 0,99995
Abnahmekonstante: 0,1095 E-3 ($s^{-1}$)
Absoluter Fehler: 0,4744 E-6
Prozentualer Fehler: ± 0,43%
Achsenabschnitt: - 0,6826 E-2 ± 0,5986 E-2

Tab. 33: Gasphasenthermolyse von 20 bei 230,15° C
(4µl Toluol als Standard, Anfangsdruck: p = 0,69 Torr)
AGC (70m CW+KOH, 75° C)

| Prod.[%] t[min] | 7 | 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest | ΣProd./Std. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,15 | 99,79 | - | - | - | - | 0,06 | - | - |
| 15 | 0,21 | 94,00 | - | - | - | - | 5,79 | - | 2,11 |
| 30 | 0,23 | 88,69 | - | - | - | 0,04 | 11,04 | - | 2,09 |
| 45 | 0,28 | 83,47 | - | - | - | 0,04 | 16,21 | - | 2,08 |
| 60 | 0,29 | 78,61 | - | - | 0,08 | 0,11 | 20,89 | 0,01 | 2,09 |
| 120 | 0,33 | 61,27 | - | - | 0,19 | 0,34 | 37,87 | - | 2,11 |
| 240 | 0,40 | 37,38 | 0,12 | 0,5 | 0,67 | 1,28 | 59,46 | 0,14 | 2,11 |
| 480 | 0,56 | 14,04 | 0,23 | 1,42 | 1,93 | 3,63 | 78,18 | 0,01 | 2,11 |
| $t_R$[s] | 927 | 1049 | 1362 | 1619 | 1716 | 1758 | 1787 | - | - |

Korrelationskoeffizient: - 0,99999
Abnahmekonstante: 0,6828 E-4 ($s^{-1}$)
Absoluter Fehler: 0,9403 E-7
Prozentualer Fehler: ± 0,14%
Achsenabschnitt: - 0,2260 E-2 ± 0,1186 E-2

Tab. 34 : Gasphasenthermolyse von 20 bei 224,35° C

(4 l Triethylamin, 4 l Toluol als Standard, Anfangsdruck: p = 0,66 Torr)

AGC (70m CW+KOH, 75° C)

| Prod.[%] t[min] | 7 | 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest | Prod./Std. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,13 | 99,87 | - | - | - | - | - | - | - |
| 15 | 0,18 | 96,31 | - | - | - | - | 3,51 | - | 1,96 |
| 30 | 0,23 | 92,50 | - | - | - | - | 7,26 | 0,01 | 1,97 |
| 60 | 0,24 | 85,67 | - | - | - | - | 14,09 | - | 1,97 |
| 90 | 0,28 | 79,41 | - | - | - | - | 20,31 | - | 1,94 |
| 120 | 0,28 | 73,45 | - | - | - | - | 26,27 | - | 1,96 |
| 180 | 0,32 | 63,50 | - | - | - | 0,14 | 36,04 | - | 1,94 |
| 420 | 0,45 | 33,87 | - | 0,22 | 0,23 | 0,65 | 64,58 | - | 1,91 |
| 660 | 0,47 | 18,16 | - | 0,33 | 0,62 | 1,06 | 79,35 | 0,01 | 1,93 |
| $t_R$[s] | 926 | 1047 | - | 1613 | 1710 | 1751 | 1775 | - | - |

Korrelationskoeffizient: - 0,99998

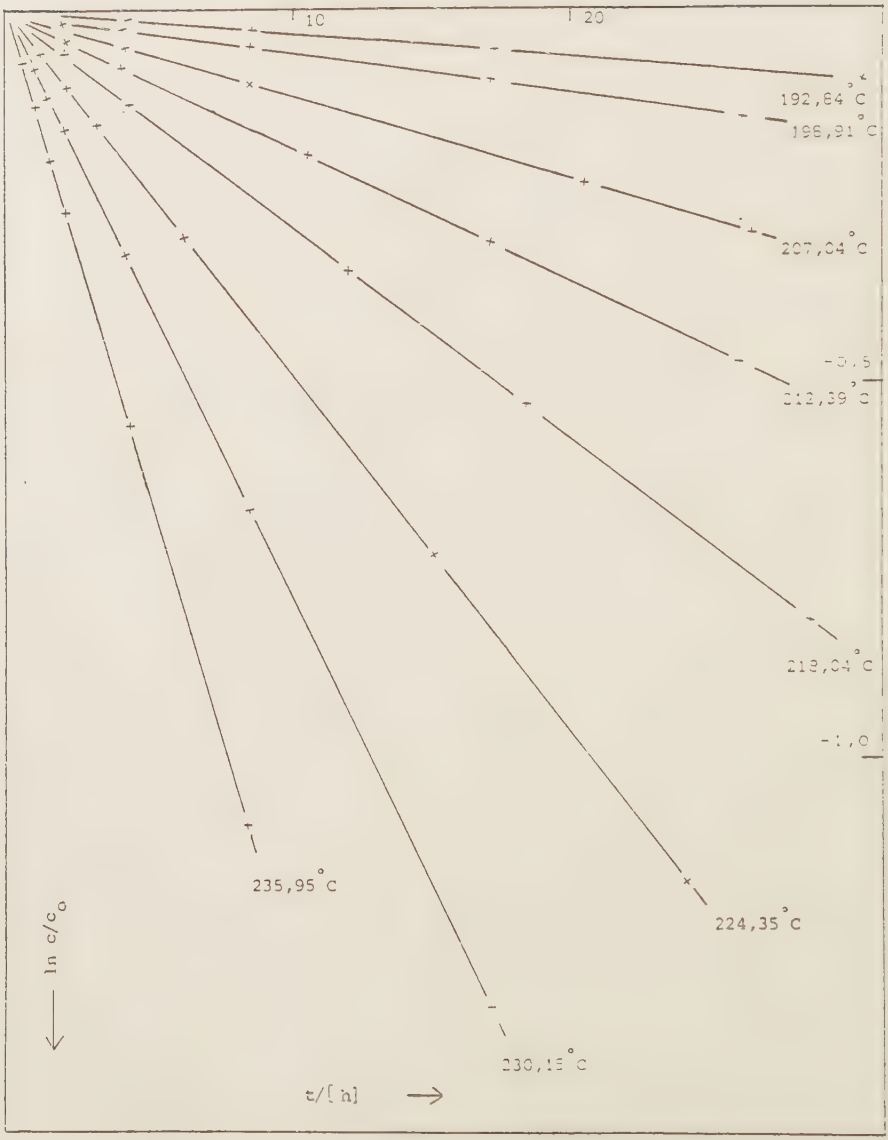
Abnahmekonstante: 0,4308 E-4 ($s^{-1}$)

Absoluter Fehler: 0,1111 E-6

Prozentualer Fehler: ± 0,26%

Achsenabschnitt: - 0,2410 E-2 ± 0,1931 E-2

Abb. 13: ln c-t-Diagramm der Abnahme von ( 20 )



Gasphasenthermolyse von 20 mit Inertgaszusatz bei 224,35° C:

Zur Thermolyse unter Inertgaszusatz wurde $SF_6$-Gas (Ega-Chemie) verwendet. Dazu wurde zuerst das Startmaterial (8µl 20, 4µl Triethylamin und 4µl Toluol als Standard) auf übliche Weise in das Reaktionsgefäß eingeführt und unmittelbar anschließend ließ man eine definierte Menge des $SF_6$-Gases über einen zweiten mit dem Leitungssystem verbundenen 1l-Kolben in das Reaktionsgefäß expandieren. Der Druck wurde über ein Hg-Manometer abgelesen. Zur Isolierung der "Nullprobe" sowie Proben zu einer bestimmten Thermolysezeit wurde der in den Leitungen und im Kolben befindliche Substanzteil zusammen mit dem Inertgas im 1l-Kolben kondensiert (bis zu 99,95%). Danach wurde das fl. Stickstoff-Kühlbad durch ein Trockeneis/Aceton-Bad ersetzt und das $SF_6$-Gas mit der Pumpe abgezogen. Die zurückbleibende Substanz wurde wie üblich in eine Ampulle überkondensiert und mit n-Heptan aufgenommen.

Tab. 35 : Gasphasenthermolyse von 20 mit Inertgaszusatz bei 224,35° C
(4µl Triethylamin, 4µl Toluol als Standard, $SF_6$-Gas, Anfangsdruck: p = 45 Torr)
AGC (70m CW+KOH, 75° C)

| Prod.[%] | | | | | | | | | ΣProd. | Druck |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t[min] | 7 | 20 | 82 | 80 | 81 | 79 | 13 | Rest | Std. | [Torr] |
| 0 | - | 99,69 | - | - | - | - | 0,31 | - | - | 45 |
| 30 | 0,08 | 92,20 | - | - | - | 0,02 | 7,70 | - | 1,65 | 35 |
| 60 | 0,11 | 85,33 | - | - | 0,02 | 0,03 | 14,51 | - | 1,58 | 28 |
| 90 | 0,14 | 78,91 | - | - | 0,05 | 0,06 | 20,80 | 0,04 | 1,57 | 22 |
| 120 | 0,15 | 72,94 | - | 0,02 | 0,06 | 0,08 | 26,71 | 0,04 | 1,57 | 17 |
| 180 | 0,17 | 62,00 | - | 0,08 | 0,08 | 0,23 | 37,44 | - | 1,56 | 13 |
| 420 | 0,23 | 33,24 | 0,04 | 0,32 | 0,48 | 0,93 | 64,76 | - | 1,57 | 9 |
| 660 | 0,30 | 17,75 | 0,10 | 0,73 | 1,05 | 1,94 | 78,06 | - | 1,55 | 6 |
| $t_R$[s] | 989 | 1117 | 1447 | 1715 | 1817 | 1861 | 1889 | - | - | - |

Korrelationskoeffizient: - 0,99999
Abnahmekonstante: 0,4360 E-4 ($s^{-1}$)
Absoluter Fehler: 0,1111 E-6
Prozentualer Fehler: ± 0,26%
Achsenabschnitt - 0,2761 E-2 ± 0,2212 E-2

9.3. Synthese von 7-($^2$H$_2$)-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (20-8,8-d$_2$) und Verwandtes

Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zur Darstellung von 7-6,6,8,8-d$_4$ (s. Kap. 8.2.3.). 600mg (24,7mg-Atom) Magnesium-Späne wurden mit 185,2g (13,7cm$^3$) Quecksilber zum Amalgam umgesetzt. Man überschichtete mit 30cm$^3$ Ether, ließ in 30min 5,35g (20mmol) $CD_2J_2$ (1,94g-Atom D/mol) und 1,4g (13mmol) 59 in 20cm$^3$ Ether zutropfen und noch 3h bei Raumtemperatur rühren. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Rückstand im Vakuum Kurzweg destilliert.

PGC (2,5m

$t_R$ 20-8,8-d$_2$ = 16min

Ausbeute: 310mg (22,6% d. Th.)

AGC (88m CW+KOH, 70° C)

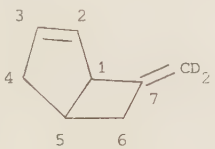
$t_R$ 20-8,8-d$_2$ = 1108s, 99,99% rein

MS$^+$ (13 eV):

13,23% $D_1$ und 82,22% $D_2$

Deuteriumgehalt$^+$: 1,78g-Atom D/mol

+ Die Probe tauschte im Massenspektrometer teilweise aus, Probleme mit M-1-Peak. (s.a. Deuteriumgehalt aus $^1$H-NMR-Spektrum)




20-8,8-d$_2$

$^1$H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$/TMS) (s. Abb. 6. S. 44)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 2,05 - 2,65 | m | 3 H | 5-H, 6-H$_2$ |
| 2,65 - 3,10 | m | 2 h | 4-H$_2$ |
| 3,82 | m | 1 H | 1-H |
| (4,55-4,75) | q,q | Rest H | 8-H$_2$ (E und Z) |
| 5,73 | ABX$_n$-System | 2 H | 2-H, 3-H |

Aus der Integration ergibt sich ein Deuteriumgehalt von ca. 1,90g-Atom D/mol an C-8.

IR (Film): u. a.
3057 (m, =CH); 2970 (s, CH); 2910 (s, CH); 2845 (m,=CH); 2305 (w, CD); 2212 (w, CD); 1645 (m, C=C); 1608 (w, C=C); 1448; ;420; 1350; 1013; 995; 935; 720; 710; 695 $cm^{-1}$.

9.3.1. Präparative Thermolyse von 20-8,8-$d_2$

Die präparativen Thermolysen wurden in der Gasphase (stationär) in der unter 6.6b beschriebenen Apparatur gemäß der dort angegebenen Handhabung durchgeführt. Es wurden zweimal 90µl und einmal 70µl von 20-8,8-$d_2$ 3h bei 235,95° C thermolysiert. 20-8,8-$d_2$ enthielt aus der Synthese noch ca. 5 -7% 6-8,8-$d_2$. Vor der PGC Abtrennung wurden die Thermolysate aus den einzelnen Thermolysen gaschromatographisch analysiert.
AGC (88m CW+KOH, 70° C)

Tab. 36: Präparative Thermolysen von 20-8,8-$d_2$ bei 235,95° C

| Prod.[%] Therm. | 7-$d_2$ | 20-$d_2$ | 82-$d_2$ | 80-$d_2$ | 81-$d_2$ | 79-$d_2$ | 13-$d_2$ | Rest |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A 90µl | 7,33 | 28,02 | 0,46 | 2,46 | 3,44 | 6,14 | 52,01 | 0,14 |
| B 90µl | 7,27 | 27,93 | 0,44 | 2,42 | 3,45 | 6,19 | 51,99 | 0,31 |
| C 70µl | 7,20 | 27,65 | 0,35 | 2,19 | 3,11 | 5,68 | 53,24 | 0,58 |
| $t_R$[s] | 1352 | 1538 | 2032 | 2436 | 2588 | 2664 | 2702 | - |

Die aus drei Thermolysen erhaltenen Thermolysate wurden PGC abgetrennt.

PGC (2,4m ββ'-Oxydipropionitril-Säule, 48° C)

| Produkte | 7-$d_2$ | 20-$d_2$ | 13-$d_2$ |
|---|---|---|---|
| $t_R$[min] | 19 - 22 | 23 - 27 | 60 - 68 |

Das reisolierte 20-$d_2$ und das Thermolyseprodukt 13-$d_2$ wurden hinsichtlich ihrer Reinheit AGC überprüft.

AGC (88m CW+KOH, 70° C):

$t_R$ 20-$d_2$ = 1108s, 99,95% rein

$MS^+$ (13 eV): (+: siehe S.159)

2,19% $D_o$, 14,06% $D_1$ und 83,75% $D_2$

20-8,8-$d_2$

Deuteriumgehalt$^+$: 1,82g-Atom D/mol

Das aufgenommene $^1$H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$/TMS) zeigte vollständige Übereinstimmung mit dem als Startmaterial eingesetzten 20-8,8-$d_2$. Aus der Integration ergibt sich ein Deuteriumgehalt von 1,91g-Atom D/mol an C-8.

13-8,8-$d_2$

AGC (88m CW+KOH, 70° C):

$t_R$ 13-8,8-$d_2$ = 1962s, 95,57% rein

($t_R$ 81-$d_2$ = 1762s, 4,32% als Verunreinigung)

MS (13 eV):

6,76% $D_1$ und 93,24% $D_2$

Deuteriumgehalt: 1,93g-Atom D/mol

$^1$H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$/TMS) (s. Abb. 6. S. 44)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 0,26 | dt | 1 H | 7s-H, d: J = 5,8 Hz, t: J = 3,86 Hz |
| 0,93 | m | 1 H | 7a-H |
| 1,35 | m | 2 H | 1-H, 6-H |
| 2,64 | d | 2 H | 5-$H_2$, J = 2,3 Hz |
| 5,92 | d B-Teil AB-System | 1 H | 3-H, $^3J_{3,2}$= 9,83 Hz |
| 6,15 | dd A-Teil $AB_x$-System | 1 H | 2-H, $^3J_{2,3}$= 9,83 Hz, $^3J_{2,1}$= 4,74 Hz |

Aus der Integration ergibt sich ein Deuteriumgehalt von 1,88g-Atom D/mol an C-8.

9.4. Synthese zum (-)-7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(-)-20]vgl. 55

9.4.1. (-)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-endo-ol [(-)-75n]

In einem 6l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Blasen - zähler wurden 200g (+)-Glucose un 1500cm$^3$ Wasser gelöst. Unter Rühren wurden 250g frische Bäcker - Hefe (zerkleinert), 0,25g Riboflavin und 5,0g Hefe-Extrakt zugegeben und 2h bei Raumtemperatur gerührt. Die Hefe fermentierte dann heftig. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 7,6g (70,1mmol) bicyclisches Keton (+)-59 in 20cm$^3$ Ethanol in 30min zugetropft. Es wurde weitere 72h bei Raumtemperatur gerührt und nach folgenden Zeiten (+)-Glucose-Lösung (2500g in 2500cm$^3$ Wasser) und Hefe-Extrakt zugegeben.

| Zeit [h] | Hefe - Extrakt | (+)-Glucose-Lösung[cm$^3$] |
|---|---|---|
| 0,5 | - | 200 |
| 2,0 | 5 | 400 |
| 3,0 | - | 300 |
| 20,0 | 5 | 400 |
| 21,0 | - | 300 |
| 26,25 | 5 | 400 |
| 27,0 | - | 400 |

Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat (ca. 2l) wurde mit NaCl gesättigt und 20h mit Ether perforiert. Die etherischen Lösungen von zwei identischen Ansätzen wurden vereinigt und über $Na_2SO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel und Ethanol, das als Neben -

produkt etnsteht, wurden bei Normaldruck über eine 40cm Vigreux-Kolonne mit Kolonnenkopf langsam abdestilliert. Der Rückstand wurde Kurzweg bei $10^{-3}$mm Hg (80 - 110° C Badtemp.) destilliert und PGC abgetrennt.

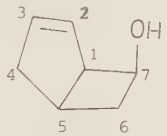
PGC (4mx1,5cm CW, 130° C, Hupe+Busch)

| Produkte | 57 | (-)-59 | (-)-75n |
|---|---|---|---|
| % | 5,1 | 32,5 | 62,4 |
| $t_R$[min] | 97,5 | 110 | 177,5 |

Die Ketone 57 und (-)-59 wurden mittels IR-Spektren und Retentionszeiten - vergleich mit authentischen Proben charakterisiert.

Reisoliertes, optisch aktives (-)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on [(-)-59] wurde AGC untersucht.

AGC (24,5m CW+KOH, 110° C):
$t_R$ (-)-59 = 1135s, 96,75% rein
Ausbeute an Keton (-)-59: 2,17g
$[\alpha]_D^{25}$ = (-) 57,62° ± 0,27 ($CHCl_3$; c = 3,406)
ee: 7,44% (vgl. Kap. 9.6.3.2.)




(-)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-endo-ol [(-)-75n]

AGC (24,5m CW+KOH, 110° C):
$t_R$ (-)-75n = 1117s, 97,84% rein
Ausbeute an endo-Alkohol (-)-75n: 3,50g
$[\alpha]_D^{25}$ = - 12,75° ± 0,02
ee: 5,54% (vgl. Kap. 9.6.3.2.)

$^1$H-NMR ((0 MHz, $CDCl_3$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 1,30 - 2,83 | komplex | 6 H | 4-$H_2$, 5-H, 6-$H_2$, -OH |
| 3,34 - 3,85 | m | 1 H | 1-H |
| 4,30 | m | 1 H | 7x-H |
| 5,89 | ABX-System | 2 H | 2-H, 3-H |

IR (Film): u. a.
3600 (s, -OH, ass.); 3050 (m =CH); 2970 (s, CH); 2908 (s, br., CH); 2840 (m, CH); 1720; 1605 (vw, C=C); 1480; 1260; 1175; 1010; 938; 733; 690 $cm^{-1}$.

9.4.2. (-)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on [(-)-59] aus Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-endo-ol [(-)-75n] vgl. 135

Zu einer Lösung von 11,1g (142mmol) DMSO in 50$cm^3$ Dichlormethan injizierte man in 0,5h unter Stickstoff bei - 70° C ($CO_2$/Aceton-Bad) 27,0g (129mmol) Trifluoressigsäureanhydrid in 25$cm^3$ Dichlormethan. Nach 20min Rühren (KPG) injizierte man eine Lösung von 1,98g (18mmol) (-)-75n, $[\alpha]_D^{25}$ = - 12,75°, in 15$cm^3$ Dichlormethan in einem Zeitraum von 45min. Nach dem Entfernen des Kühlbades ließ man auf Raumtemperatur erwärmen (ca. 40min) und weitere 30min rühren. Anschließend gab man 25$cm^3$ Triethylamin bei Raumtemperatur zu. Nach 1h Rühren goß man auf 100$cm^3$ Wasser. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit je 30$cm^3$ $CH_2Cl_2$ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wusch man zweimal mit je 20$cm^3$ 0,1N HCl, zweimal mit je 20$cm^3$ Wasser und trocknete über $MgSO_4$. Das Lösungsmittel wurde bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand Kurzweg bei $10^{-2}$mm Hg (70 - 90° C Badtemp.) destilliert. Es blieb ein schwarzer, viskoser Rückstand (1,7g). Das Destillat (ca. 700µl) wurde PGC abgetrennt.

PGC (1,3m CW, 130° C)
$t_R$ (-)-59 = 19 - 24min
Ausbeute: 156mg

AGC (72,8m PPG, 100° C):
$t_R$ (-)-59 = 2697s, 99,22% rein

Die aufgenommenen Spektren ($^1$H-NMR, 80 MHz; IR) zeigten vollständige Übereinstimmung mit denen in Kap. 9.1.4. beschriebenen Spektren.

$[\alpha]_D^{25}$ = - 42,76° ($CHCl_3$; c = 2,797)

9,4.3. (-)-7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(-)-20]

Analog zur Darstellung von (±)-20 (vgl. Kap. 9.1.5.) wurden 1,1g (26mmol) einer ca. 55% igen NaH - Dispersion mit 20cm$^3$ DMSO zum DMSO-Anion umgesetzt, das mit 10,47g (30mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 30cm$^3$ DMSO das Ylid ergab. Die Zugabe von 1,60g (14,82mmol) bicyclisches Keton (-)-59, $[\alpha]_D^{25}$ = - 57,62° C, in 5cm$^3$ DMSO erfolgte über einen Zeitraum von 30min. Man rührte 17h bei 40° C und arbeitete wie unter 9.1.5. beschrieben auf.

Nach Abdestillieren des Pentans über eine Vigreux-Kolonne bei Normaldruck wurde der Rückstand Kurzweg übergezogen und PGC getrennt.

PGC (2,5m CW, 98° C)

$t_R$ (-)-20 = 17 - 20min

Ausbeute: 1,16g (73,6% d. Th.)

AGC (24,5m CW+KOH, 60° C):

$t_R$ (-)-20 = 426s, 99,89% rein

$[\alpha]_D^{25}$ = - 39,58° (i-Oktan; c = 2,748)

Die spezifischen Drehwerte wurden als Mittelwert aus zwei Einwaagen und drei Messungen bei verschiedenen Wellenlängen ermittelt.

| $[\alpha]_\lambda^{25}$ a) | - 39,58° | - 41,37° | - 47,66° | - 87,71° | - 147,78° |
|---|---|---|---|---|---|
| | ± 0,25 | ± 0,21 | ± 0,30 | ± 0,51 | ± 0.95 |
| λ [nm] | 589 | 578 | 546 | 436 | 365 |

a) Mittelwerte aus zwei Einwaagen

9.4.4. Thermolysen von (-)-7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(-)-20]

Gasphase (stationär):

Die präparativen Thermolysen wurden in der Gasphase (stationär) in der unter 6.6b beschriebenen Apparatur gemäß der dort angegebenen Handhabung durchgeführt. Die Thermolysen erfolgten bei 236,60° C. Für jede Thermolysezeit (45, 123 und 180min) wurden jeweils drei Thermolysen durchgeführt. Vor der präparativen gaschromatographischen Abtrennung wurden die Thermolysate der einzelnen Thermolysen gaschromatographisch analysiert. Anfangsdrucke, für die Thermolyse eingesetzte Mengen an (-)-20, $[\alpha]_D^{25}$ = - 39,58°, und Thermolyse-Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen angeführt.

Die Thermolysate aller drei Thermolysen von der jeweiligen Thermolysezeit wurden gemeinsam PGC abgetrennt. Die Reinheit des abgetrennten Thermolyse-

produktes (-)-13 und des reisolierten (-)-20 wurden AGC überprüft. Die spezifischen Drehwerte des reisolierten (-)-20 und von (-)-13 wurden aus zwei Einwaagen ermittelt und in Tab. 37 zusammengefaßt.

Tab. 37 : Gasphasenthermolyse von (-)-20 bei 235,95° C
(90µl (-)-20, $[\alpha]_D^{25} = -39,58°$, Anfangsdruck: p = 5,0 Torr)
AGC (88m CW+KOH, 70° C)

| Prod.[%] / t[min] | 7 | (-)-20 | 81 | 79 | (-)-13 |
|---|---|---|---|---|---|
| 45 | 0,27 | 73,55 | 0,04 | 0,07 | 26,07 |
| 45 | 0,27 | 72,83 | 0,04 | 0,07 | 26,79 |
| 45 | 0,27 | 73,45 | 0,03 | 0,07 | 26,18 |
| $t_R$[s] | 977 | 1120 | 1764 | 1876 | 1948 |

PGC (2,4m ββ´-Oxydipropionitril-Säule, 48° C)

$t_R$ (-)-20 = 17 - 21min

$t_R$ (-)-13 = 54 - 60min

AGC (88m CW+KOH, 70° C):

$t_R$ (-)-20 = 1115s, 99,94% rein

$t_R$ (-)-13 = 1956s, 99,18% rein

Tab. 38 : Gasphasenthermolyse von (-)-20 bei 235,95° C
(60µl (-)-20, $[\alpha]_D^{25} = -39,58°$, Anfangsdruck: p = 4,0 Torr)
AGC (88m CW+KOH, 80° C)

| Prod.[%] / t[min] | 7 | (-)-20 | 80 | 81 | 79 | (-)-13 | Rest |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 123 | 0,40 | 43,50 | 0,22 | 1,22 | 1,76 | 52,74 | 0,16 |
| 123 | 0.38 | 43,28 | 0,11 | 0,58 | 0,87 | 54,62 | 0,16 |
| 123 | 0,39 | 41,87 | 0,13 | 0,70 | 1,07 | 55,56 | 0,28 |
| $t_R$[s] | 869 | 960 | 1208 | 1401 | 1477 | 1527 | - |

PGC (2,4m ββ´-Oxydipropionitril, 50° C)

$t_R$ (-)-20 = 16 - 19min

$t_R$ (-)-13 = 40 - 47min

AGC (88m CW+KOH, 80°)

$t_R$ (-)-20 = 965s, 99,92% rein

$t_R$ (-)-13 = 1533s, 98,63% rein

Tab. 39: Gasphasenthermolyse von (-)-20 bei 235,95° C
(90µl (-)-20, $[\alpha]_D^{25}$ = - 39,58°, Anfangsdruck: p = 5,1 Torr)
AGC (88m CW+KOH, 70° C)

| Prod.[%] t[min] | 7 | (-)-20 | 82 | 80 | 81 | 79 | (-)-13 | Rest |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 180 | 0,44 | 29,56 | 0,03 | 0,10 | 0,58 | 0,81 | 68,35 | 0,13 |
| 180 | 0,44 | 29,57 | - | 0,11 | 0,65 | 0,92 | 68,21 | 0,10 |
| $t_R$[s] | 981 | 1115 | | 1474 | 1769 | 1882 | 1963 | - |

PGC (2,4m ββ'-Oxydipropionitril-Säule, 48° C)

$t_R$ (-)-20 = 19 - 23min

$t_R$ (-)-13 = 49 - 57min

AGC (88m CW+KOH, 70° C):

$t_R$ (-)-20 = 1119s, 99,95% rein

$t_R$ (-)-13 = 1959s, 98,60% rein

Tab. 40: Abnahme von (-)-20 bei 235,95° C

| t[min] | 45 | 123 | 180 |
|---|---|---|---|
| (-)-20 | 73,28 | 42,88 | 29,57 |
| [%] | | | |

Korrelationskoeffizient: - 0,99989

Abnahmekonstante: 0,1124 E-3 ($s^{-1}$)

Absoluter Fehler: 0,3624 E-5

Prozentualer Fehler: ± 3,22%

Achsenabschnitt: - 0,1465 E-1 ± 0,2794 E-1

Tab. 41: Gasphasenthermolyse von (-)-20 bei 235,95° C

(Abnahme von (-)-20, $[\alpha]_D^{25} = -39{,}58^\circ \xrightarrow{\Delta}$ (-)-20 + (-)-13)

$[\alpha]_\lambda^{25}$ (-)-20 (reisoliert)

| λ [nm] / t [min] | 589 | 578 | 546 | 436 | 365 | i-Oktan c [konz] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | - 39,58° | - 41,37° | - 47,66° | - 87,71° | - 147,78° | 2,748 |
| 45 | - 38,72° | - 40,44° | - 46,48° | - 84,68° | - 144,44° | 3,165 |
| 123 | - 36,50° | - 38,19° | - 43,83° | - 79,72° | - 135,84° | 2,810 |
| 180 | - 33,52° | - 34,84° | - 40,26° | - 73,26° | - 125,14° | 2,150 |

$[\alpha]_\lambda^{25}$ (-)-13 (Thermolyseprodukt)

| λ [nm] / t [min] | 589 | 578 | 546 | 436 | 365 | i-Oktan c [konz] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | - | - | - | - | - | - |
| 45 | - 8,90° | - 9,40° | - 10,98° | - 22,18° | - 43,80° | 3,354 |
| 123 | - 8,27° | - 8,71° | - 10,21° | - 20,35° | - 40,64° | 1,602 |
| 180 | - 7,82° | - 8,09° | - 9,50° | - 19,10° | - 37,92° | 4,218 |

Berechnung der Racemisierungsgeschwindigkeit nach einem Ansatz für Reaktion 1. Ordnung für jeden Zeitpunkt.

$$k_\alpha = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{[\alpha]t = 0}{[\alpha]t = t}$$

$k_\alpha$ [ 45min] = 0,8140 E-& ($s^{-1}$)

$k_\alpha$ [123min] = 0,1098 E-6 ($s^{-1}$)

$k_\alpha$ [180min] = 0,1539 E-6 ($s^{-1}$)

9.5. Synthese von (+)-(1S, 5R)-6-Methylenbicylo[3.2.0]hept-2-en [(+)-6][54]

9.5.1A. (+)-(1S, 5R, 6S)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-endo-ol [(+)-74n] und (-)-(1R, 5S, 6S)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-exo ol [(-)-74x]

Analog zur Synthese von (-)-75n (vgl. Kap. 9.4.1.) wurden 10,8g (100mmol) racemisches Keton (±)-57 mit 250g Bäcker - Hefe, Hefe - Extrakt und Riboflavin (0,5g) in (+)-Glucose-Lösung reduziert. Die Reaktionsmischung wurde 98h bei Raumtemperatur gerührt. Die Zugabe von (+)-Glucose-Lösung (1500g (+)-Glucose gelöst in 1500cm$^3$ Wasser) und der Hefe - Extrakte erfolgte nach folgendem Plan.

| Zeit[h] | Hefe - Extrakte[g] | (+)-Glucose-Lösung[cm$^3$] |
|---|---|---|
| 0,5 | - | 200 |
| 2,0 | 5 | 400 |
| 3,0 | - | 300 |
| 20,0 | 5 | 400 |
| 21,0 | - | 300 |
| 26,25 | 5 | 400 |
| 27,0 | - | 400 |

Nach Aufarbeitung analog zu Kap. 9.4.1. wurde das Destillat gaschromatographisch untersucht. Aus der Peakfläche (HöhexBreite auf halber Höhe) ergab sich folgende Produktzusammensetzung:

PGC (20'x 3/8" FFAP-Säule, 155° C)

| Produkte | (±)-57 | (+)-74n | (-)-74x |
|---|---|---|---|
| % | 7,2 | 62,3 | 30,5 |
| $t_R$[min] | 31,5 | 63 | 70 |

Die präparative gaschromatographische Abtrennung erfolgte am APG 402 (Firma Hupe+Busch, Karlsruhe).

PGC (4mx

$t_R$ (+)-74n = 152min $t_R$ (-)-74x = 179min

Ausbeute: (+)-74n = 1,6g Ausbeute: (-)-74x = 0,68g

Die Reinheit der abgetrennten Produkte wurde AGC überprüft.

AGC (25m Marlophen, 80° C)

$t_R$ (+)-74n = 4289s, 99,53% rein (0,47% (-)-74x)

$t_R$ (-)-74x = 4484s, 98,6% rein (1,4% (+)-74n)

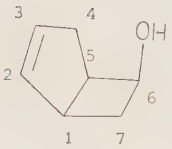
Die spezifischen Drehwerte wurden für (+)-74n als Mittelwerte aus zwei Einwaagen und drei Messungen bei verschiedenen Wellenlängen ermittelt.

Spezifische Drehwerte von (+)-74n

| $[\alpha]_{\lambda}^{25}$ | $\lambda$ [nm] |
|---|---|
| + 68,22° ± 0,39 | 989 |
| + 71,87° ± 0,09 | 578 |
| + 82,86° ± 0,07 | 546 |
| +153,45° ± 0,15 | 436 |
| +262,22° ± 0,31 | 385 |

Spezifische Drehwerte von (-)-74x

| $[\alpha]_{\lambda}^{25}$ | $\lambda$ [nm] |
|---|---|
| - 101,20° | 589 |
| - 106,73° | 578 |
| - 124,28° | 546 |
| - 237,12° | 436 |
| - 414,18° | 365 |



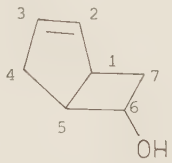

(+)-74n

$[\alpha]_D^{25}$ = + 68,22° ± 0,39 ($CHCl_3$; c = 2,559)

Lit. : $[\alpha]_D^{23}$ = 60,5° ($CHCl_3$; c = 2,79)

$^1$H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 1,37 - 1,76 | dt | 1 H | 4n-H |
| 1,97 | s | 1 H | -OH |
| 2,37 - 3,42 | komplex | 5 H | 1-H, 4x-H, 5-H, 7-$H_2$ |
| 4,33 - 4,63 | m | 1 H | 6x-H |
| 5,85 | "s" AB-System | 2 h | 2-H, 3-H |




(-)-74x

$[\alpha]_D^{25}$ = - 101,20° ($CHCl_3$; c = 2,08)

Lit. : $[\alpha]_D^{25}$ = - 91,9° ($CHCl_3$; c = 2,59)

$^1$H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 1,90 - 3,37 | komplex | 7 H | 1-H, 4-$H_2$, 5-H, 7-$H_2$, -OH |
| 3,93 | m | 1 H | 6n-H |
| 5,72 | AB-System | 2 H | 2-H, 3-H |

9.5.2A. (-)(1S,5R)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on [(-)-57] aus (+)(1S,5R,6S) Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-endo-ol [(+)-74n]

Analog der Versuchsvorschrift zur Darstellung von (-)-59 (vgl. Kap.9.4.2.) erhielt man aus 1,10g (10Ommol) (+)-74n, $[\alpha]_D^{25}$ = + 71,02, 3,68g (60mmol) DMSO, 9,45g (45mmol) Trifluoressigsäureanhydrid und 12cm$^3$ Triethylamin 3,2g farblose Flüssigkeit, die laut $^1$H-NMR-Spektrum aus (-)-57 und $CH_2Cl_2$ bestand.

PGC (2,5m DC 200, 70° C)

$t_R$ (-)-57 = 1o - 23min

Ausbeute: 510mg (47% d. Th.)

AGC (24,5m CW+KOH, 100° C)

$t_R$ (-)-57 = 883s, 99,71% rein

AGC (25m Marlophen, 90° C)

$t_R$ (-)-57 = 356s, 99,72% rein

Das aufgenommene IR-Spektrum stimmte mit dem von authentischen (±)-57 vollständig überein.

| $[\alpha]_\lambda^{25}$ a) | - 61,92° ± 0,11 | - 65,69° ± 0,30 | - 80,44° ± 0,39 | - 212,42° ± 1,41 | - 642,91° ± 3,98 |
|---|---|---|---|---|---|
| λ [nm] | 589 | 578 | 546 | 436 | 365 |

($CHCl_3$; c a) = 1,943)

a) Mittelwert aus zwei Einwaagen

9.5.3.A (+)(1S,5R)-6-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(+)-6]

Analog zur Darstellung von (±)-20 (vgl. Kap. 9.1.5.) wurden 0,28g (6,6mmol) einer ca. 55% igen NaH-Dispersion mit 5cm$^3$ DMSO zum DMSO-Anion umgesetzt, das mit 2,58g (7,8mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 30cm$^3$ DMSO das Ylid ergab. Die Zugabe von 0,48g (4,44mmol) (-)-57, $[\alpha]_D^{25}$ = 61,92° in 1cm$^3$ DMSO erfolgte über einen Zeitraum von 10min. Man rührte 16h bei 40° C und arbeitete wie unter Kap. 9.1.5. beschrieben auf. Nach Abdestillieren des Pentans über eine Vigreux-Kolonne bei Normaldruck wurde der Rückstand Kurzweg übergezogen und PGC getrennt.

PGC (4,5M CW, 130° C)

$t_R$ (+)-6 = 19 - 21min

AGC (24,5m CW+KOH, 60° C)

$t_R$ (+)-6 = 424s, 99,84% rein

Ausbeute: 145mg (30,8% d. Th.)

(+)(1S,5R)-6-Methylenbicyclo[3-2-0]hept-2-en [(+)-6]

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $[\alpha]_\lambda^{25}$ | + 83,39 | + 90,05 | + 108,35 | + 251,69 | + 540,59 |
| λ[nm] | 589 | 578 | 546 | 436 | 365 |

(i-Oktan; c = 2,252)

$[\alpha]_D^{25}$ = + 2,475° (UNV; l = 0,1)

Ein zweiter Versuch zur Synthese von (+)-20 wurde analog zu 9.5.1A durchgeführt. Die einzelnen Syntheseschritte sind unter 9.5.1B und den folgenden Kapiteln aufgeführt.

9.5.1B (+)(1S,5R,6S)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-endo-ol [(+)-74n] und
(-)(1R,5S,6S)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-exo-ol [(-)-74x]

Ansatz:

14,9g (140mmol) (±)-57, 700g Bäcker - Hefe, 62g Hefe - Extrakt, 1,0g Riboflavin und 3100g (+)-Glucose.

Ausbeute: 1,87g (+)-74n
0,31g (-)-74x

AGC (88m OV 101, 125° C)

$t_R$ (+)-74n = 1238s, 98,4% rein (0,49% (-)-74n)

$t_R$ (-)-74x = 1592s, 97,3% rein (2,1% (+)-74x)

Spezifische Drehwerte von (+)-74n und (-)-74x

| $\lambda$ [nm] a) | 589 | 578 | 546 | 436 | 365 |
|---|---|---|---|---|---|
| $[\alpha]_\lambda^{25}$ (+)-74n | + 68,17° ± 0,25 | + 71,51° ± 0,25 | + 82,42° ± 0,16 | + 152,75° ± 0,56 | + 264,23° ± 0,62 |
| $[\alpha]_\lambda^{25}$ (-)-74x | - 99,78° | - 104,37° | - 121,82° | - 234,09° | - 409,98° |

a) Mittelwert aus zwei Einwaagen

($CHCl_3$; c = 2,308)

9.5.3B. (+)(1S,5R)-6-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(+)-6]

Ansatz:

520mg (4,8mmol) (-)-57, $[\alpha]_D^{25}$ = - 59,49°, 0,28g (6,5mmol) NaH als 55% ige Dispersion in 6cm$^3$ DMSO, 2,93g (8,5mmol) Methyltriphenylphosphonium - bromid in 30cm$^3$ DMSO.

Ausbeute: 610mg (44,4% d. Th.)

AGC (80m OV 101, 110° C)

$t_R$ (+)-57 = 1322s, 99,82% rein

| $[\alpha]_\lambda^{25}$ | (-)-57 | - 59,49° | - 65,09° | - 79,90° | - 212,06° | - 646,72° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ [nm] | | 589 | 578 | 546 | 436 | 365 |

($CHCl_3$; c = 1,753)

9.5.3B (+)(1S,5R)-6-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(+)-6]

Ansatz:

520mg (4,8mmol) (-)-57, $[\alpha]_D^{25}$ = - 59,49°, 0,28g (6,5mmol) NaH als 55% ige Disperison in 6cm$^3$ DMSO, 2,93g(8,5mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 30cm$^3$ DMSO.

Ausbeute: 205mg (40,2% d. Th.)

AGC (80m OV 101, 70° C)

$t_R$ (+)-6 = 1909s, 99,99% rein

Spezifische Drehwerte von (+)-6

| $[\alpha]_\lambda^{25}$ | (+)-6 | + 80,77° | + 89,22° | + 107,91° | 251,62° | + 545,12° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ [nm] | | 589 | 578 | 546 | 436 | 365 |

(i-Oktan; c = 2,765)

9.5.4. Thermolysen von (+)(1S,5R)-6-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en [(+)-6] aus 9.5.3A und 9.5.3B

Gasphase (stationär):

Jeweils zwei präparative Gasphasenthermolysen von (+)-6 aus 9.5.3A, $[\alpha]_D^{25}$ = + 83,99°, und 9.5.3B, $[\alpha]_D^{25}$ = + 80,77°, wurden in der unter 6.6b beschriebenen Apparatur gemäß der dort angegebenen Handhabung bei 220,60° C durchgeführt. Vor der Abtrennung wurden die Thermolysate der einzelnen Thermolysen gaschromatographisch analysiert. Die Anfangsdrucke, für die Thermolysen eingesetzte Mengen an (+)-6 und die jeweilige Rate der Strukturisomerisierung von (+)-6 sind in Tab. 42 und Tab. 44 aufgeführt. Die Thermolysate von jeweils beiden Thermolysen eines Startmaterials wurden zusammen PGC abgetrennt. Die Reinheit der abgetrennten Thermolyse - produkte (+)-7 und des jeweils reisolierten (+)-6 wurden wurden analytisch überprüft und die spezifischen Drehwerte gemessen (s. Tab. 43 und 45).

Tab. 42 : Gasphasenthermolyse von (+)-6-A, $[\alpha]_D^{25}$ = + 83,39°, bei 220,65° C AGC (24,5m CW+KOH, 55° C)

| Zeit | Menge | $P_o$ | Produktverteilung [%] | | |
|---|---|---|---|---|---|
| t[min] | [µl] | [Torr] | (+)-7 | (+)-6 | Rest |
| 150 | 50 | 2,7 | 70,97 | 28,13 | 0,90 |
| 135 | 60 | 3,2 | 66,87 | 32,35 | 0,78 |

PGC (4,5m CW, 97° C)

$t_R$ (+)-7 = 22 - 25min

$t_R$ (+)-6 = 27 - 29min

AGC (24,5m CW+KOH, 55° C)

$t_R$ (+)-7 = 434s, 99,94% rein

$t_R$ (+)-6 = 520s, 99,75% rein

Tab. 43 : Spezifische Drehwerte aus der Thermolyse von (+)-6-A

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $[\alpha]_\lambda^{25}$ (+)-7 | 447,72° | 501,64° | 580,59° | 1094,59° | 1945,05° a) |
| $[\alpha]_\lambda^{25}$ (+)-6 | 93,17° | 101,09° | 119,95° | 268,85° | 568,04° b) |
| λ [nm] | 589 | 578 | 546 | 436 | 365 |

a) (i-Oktan; c = 2,20)

b) (i-Oktan; C = 1,464)

Tab. 44 : Gasphasenthermolyse von (+)-6-B, $[\alpha]_D^{25}$ = + 80,77° bei 220,6° C

AGC (80m OV 101, 80° C)

| Zeit | Menge | $P_o$ | Produktverteilung [%] | | |
|---|---|---|---|---|---|
| t[min] | [µl] | [Torr] | (+)-7 | (+)-6 | Rest |
| 180 | 80 | 3,3 | 75,65 | 23,78 | 0,57 |
| 180 | 80 | 3,2 | 75,82 | 23,83 | 0,35 |

PGC (4,5m CW, 90° C)

$t_R$ (+)-7 = 37 - 42min

$t_R$ (+)-6 = 45 - 49min

AGC (80m OV 101, 80° C)

$t_R$ (+)-7 = 1341s, 99,99% rein

$t_R$ (+)-6 = 1535s, 99,92% rein

Tab. 45 : Spezifische Drehwerte aus der Thermolyse von (+)-6-B

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[\alpha]_\lambda$ (+)-7 | 460,46° | 497,64° | 577,36° | 1093,21° | - | a) |
| $[\alpha]_\lambda$ (+)-6 | 80,37° | 89,19° | 107,82° | 251,50° | 544.17° | b) |
| λ [nm] | 589 | 578 | 546 | 436 | 365 | |

a) (i-Oktan; c = 3,226)

b) (i-Oktan; c = 2,034)

9.5.5. Synthese von (+)-(1R,4R)-5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en [(+)-(1R,4R)-7]

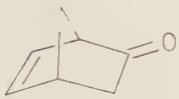
9.5.5.1. (+)-Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on [(+)-55] und (+)-Bicyclo[2.2.1] hept-2-en-5-endo-ol [(+)-78n]

Analog zur Synthese von (-)-20 wurden 14,0g (130mmol) racemisches, bi - cyclisches Keton (±)-55 mit 620g Bäcker - Hefe, 34,6g Hefe - Extrakt und Riboflavin (0,9g) in (+)-Glucose-Lösung (1760g in 1760cm$^3$ Wasser gelöst) reduziert. Nach 72h wurde aufgearbeitet und as Destillat gaschromatographisch untersucht. Aus den Peakflächen ergab sich folgende Produktverteilung:

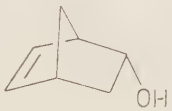
PGC (1,5m CW 20, 110° C)
(+)-55 = ca. 25,5%; (+)-78n = ca. 72,5%; Rest 78x

Ausbeute: 0,76g (+)-55, 0,53g (+)-78n (nach PGC Abtrennung)

Die spezifischen Drehwerte wurden für (+)-55 und (+)-78n als Mittelwert aus drei Einwaagen ermittelt.
Lit.: 60a, b; $[\alpha]_D^{25}$ (+)-55 = + 573,18° (46,47% ee)




(+)-55




(+)-78n

| $[\alpha]_\lambda^{25}$ (+)-55 | + 573,19° ± 2,56 | + 609,15° ± 3,57 | + 724,39° ± 5,38 |
|---|---|---|---|
| λ [nm] | 589 | 578 | 546 |

(c = 2,707, $CHCl_3$)

| $[\alpha]_\lambda^{25}$ (+)-78n | + 25,53° ± 0,75 | + 26,88° ± 0,83 | + 32,83 ± 0,92 | + 84,08 ± 2,20 | + 252,39° ± 7,34 |
|---|---|---|---|---|---|
| λ [nm] | 589 | 578 | 546 | 436 | 36[illegible] |

(C = 1,942, $CHCl_3$)

9.5.5.2. (+)-(1R,4R)-5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en [(+)-7]

Die Olefinierung von 0,5g (4,6mmol) (+)-55, $[\alpha]_D^{25}$ = + 573,19°, mit 3,57g (10,4mmol) Trimethylphenylphosphoniumbromid und 4,75cm$^3$ (1,6m) BuLi in 25cm$^3$ ergab in 59% iger Ausbeute den Kohlenwasserstoff (+)-7.

Lit.: 60b: $[\alpha]_D^{23}$ (+)-7 = 273° (48% ee)

AGC (88m OV 101, 120° C)

$t_R$ (+)-7 = 854s, 99,60% rein

(+)-7

| $[\alpha]_\lambda^{25}$ (+)-7 a) | + 264,53° ± 0,43 | + 276,79° ± 0,41 | + 604,22° ± 0,61 | + 320,77° ± 0,83 | + 1074,87° ± 1,29 |
|---|---|---|---|---|---|
| λ [nm] | 589 | 578 | 546 | 436 | 365 |

(c = 1,399, i-Oktan)

a) Mittelwert aus zwei Einwaagen

9.5.5.3. Thermolyse von (+)-(1R,4r)-5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en [(+)-7]

Die präparative Thermolyse von (+)-7, $[\alpha]_D^{25}$ = + 244,53°, wurde unter gleichen Thermolysebedingungen wie für (+)-6 (3h;220,60° C; 4,0Torr) durchgeführt. Das Thermolysat wurde analytisch gaschromatographisch untersucht.

AGC (80m OV 101, 100° C)

$t_R$ (+)-7 = 1003s, 99,59% rein

Die spezifischen Drehwerte von reisoliertem (+)-7 wurden ohne weitere PGC Reinigung gemessen und aus zwei Einwaagen ermittelt.

| $[\alpha]_\lambda^{25}$ (+)-7 | + 265,46° ± 0,10 | + 277,64° ± 1,00 | + 321,90° ± 1,10 | + 606,81° ± 1,73 | + 1078,89° ± 3,37 |
|---|---|---|---|---|---|
| λ [nm] | 589 | 578 | 546 | 436 | 365 |

(c = 1,113, $CHCl_3$)

9.6. Referenzsubstanzen

9.6.1. (±)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-endo-ol (±)-75n und (±)-Bicyclo [3.2.0]hept-2-en-7-exo-ol (±)-75x

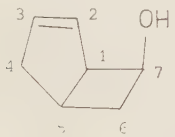
1,62g (15mmol) des Ketons (±)-59 (s. Kap. 9.1.4.) in 5cm$^3$ trockenem Ether wurden zu 0,38g (10mmol) $LiAlH_4$ in 15cm$^3$ Ether getropft und 16h bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 2cm$^3$ Eiswasser hydrolysiert und mit 10cm$^3$ 10% iger $H_2SO_4$ der Niederschlag aufgelöst. Die wässrige Phase wurde drei - mal mit 20cm$^3$ Ether extrahiert, der Extrakt zweimal mit 20cm$^3$ 5% iger $NaHCO_3$-Lösung und zweimal mit 10cm$^3$ Wasser gewaschen. Nach Trocknen über $Na_2SO_4$ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand Kurzweg destilliert und PGC abgetrennt.

Ausbeute 1,39g (84,6% d. Th.)

PGC (20' FFAP, 150° C)

$t_R$ (±)-75n = 36 - 40min (ca. 87%)

$t_R$ (±)-75x = 44 - 47min (ca. 13%)




(±)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-endo-ol [(±)-75n]

AGC (25m Marlophen, 70° C)

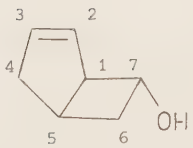
$t_R$ (±)-75n = 1307s, 99,67% rein

$^1$H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 1,30 - 2,83 | komplex | 5 H | 4-$H_2$, 5-H, 6-$H_2$ |
| 1,95 | s | 1 H | -OH |
| 3,32 - 3,81 | m | 1 H | 1-H |
| 4,30 | m | 1 H | 7x-H |
| 5,89 | ABX-System | 2 H | 2-H, 3-H |

IR (Film): u. a.

3600 - 3100 (s, -OH); 3050 (m, =CH); 2965 (s, CH); 2905 (s, br., CH); 2840 (m, Ch); 1720 - 1620; 1603 (vw, C=C); 1480; 1260; 1175; 1100; 1010; 935; 730; 685 cm$^{-1}$.




(±)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-exo-ol
[(±)-75x]

AGC (25m Marlophen, 75° C)

$t_R$ (±)-75x = 1097s, 99,59% rein

$^1$H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 1,90 - 3,38 | komplex | 7 H | 1-H, 4-$H_2$, 5-H, 6-$H_2$, -OH |
| 4,15 | m "td" | 1 H | 7n-H |
| 5,73 | Ab-System | 2 H | 2-H, 3-H |

9.6.2. (±)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-endo-ol [(±)-74n] und Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-exo-ol [(±)-74x]

Analog zur Darstellung von (±)-75n und (±)-75x erhielt man aus 2,16g (20mmol) Keton 57 und 0,47g (12,37mmol) $LiAlH_4$ ein Gemisch von exo- und endo-Alkohol (±)-74n und (±)-74x, das PGC abgetrennt wurde. (vgl. Kap. 9.6.1.)

Ausbeute: 1,85g (92,5% d. Th.)

PGC (20' FFAP, 150° C)

$t_R$ (±)-74n = 54 - 67min

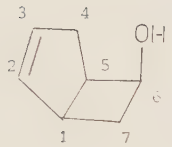
$t_R$ (±)-74x = 70 - 79min

Die Reinheit der abgetrennten Alkohole wurde analytisch gaschromatograpisch überprüft.

AGC (30,4m Marlophen 814, 105° C)

$t_R$ (±)-74n = 479s, 99,29% rein

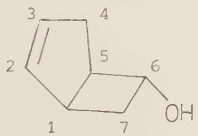
$t_R$ (±)-74x = 551s, 98,07% rein




(±)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en- 6-endo-ol [(±)-74n]

$^1$H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 1,35 - 1,76 | ddd | 1 H | 4n-H, J = 12 Hz, J = 5 Hz, J = 2 Hz |
| 2,22 | s | 1 H | -OH |
| 2,37 - 3,40 | m | 5 H | 1-H, 4x-H, 5-H, 7-$H_2$ |
| 4,15 - 4,63 | m | 1 H | 6x-H |
| 5,85 | AB-System | 2 H | 2-H, 3-H |




(±)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-exo-ol [(±)-74x]

$^1$H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 1,90 - 3,33 | komplex | 7 H | 1-H, 4-$H_2$, 5-H, 6x-OH, 7-$H_2$ |
| 3,97 | m "td" | 1 H | 6n-H |
| 5,72 | AB-System | 2 H | 2-H, 3-H |

9.6.3. (±)-7-endo-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en [(±)-76], (±)-6-endo-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en [(±)-77], (-)-7-endo-Methoxybicyclo [3.2.0]hept-2-en [(-)-76] und (-)-6-endo-Methoxybicyclo[3.2.0] hept-2-en [(-)-77]

Zur Ethersynthese wurden die entsprechenden Alkohole in trockenem Tetra - hydrofuran gelöst, unter Stickstoffatmosphäre und Eisbadkühlung zu einer Mischung aus NaH-Dispersion (55 - 6P% in Öl) und trockenem Tetrahydro - furan gegeben. Danach wurde Methyljodid, in Tetrahydrofuran gelöst, zuge - tropft und die Reaktionsmischung 5h gerührt. Anschließend wurde mit Wasser vorsichtig hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde mit konz. Kochsalzlösung gewaschen, über $Na_2SO_4$ getrocknet, durch Destil - lation eingeengt, Kurzweg destilliert und dann gaschromatographisch auf - getrennt. Die Abtrennungen wurden GC analysiert.
Die Ausbeuten wurden wegen des hohen Anteils an Lösungsmittel im Kurzweg - destillat erst nach der PGC Trennung bestimmt.

9.6.3.1. (±)-7-endo-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en [(±)-76n]

110mg (1mmol) Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-ol [(±)-75] in 1,5$cm^3$ THF wurden zu 150mg NaH-Dispersion (ca. 3,3mmol) in 5$cm^3$ THF gegeben und dann mit 275µl (4mmol) Methyljodid umgesetzt und aufgearbeitet.

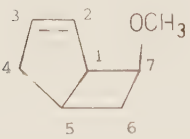
Ausbeute: 75mg (60,5% d. Th.)

PGC (4,5m CW, 130° C)

$t_R$ (±)-76n = 46 - 50min

AGC (72,8m PPG, 100° C)

$t_R$ (±)-76n = 914s, 99,10% rein (0,73% (±)-76x)




(±)-7-endo-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en [(±)-76n]

$^1$H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 1,40 - 2,78 | komplex | 5 H | 4-$H_2$, 5-H, 6-$H_2$ |
| 3,25 | s | 3 H | -$OCH_3$ |
| 3,40 - 3,73 | m | 1 H | 1-H |
| 3,96 | dt | 1 H | 7n-H |
| 5,80 | Ab-System | 2 H | 2-H, 3-H |

9.6.3.2. (-)-7-endo-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en [(-)-76n]

110mg (1mmol) (-)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-endo-ol [(-)-76n] ($[\alpha]_D^{25}$ = - 12,75°, 9.4.1.) in 2cm³ THF wurden zu 100mg NaH-Dispersion (22mmol; ca. 55 - 60% ige Dispersion in Öl) in 4cm³ THF gegeben und dann mit 200µl (2,9mmol) Methyljodid umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 78mg (62,9% d. Th.)

PGC (4,5m W, 130° C)

$t_R$ (-)-76n = 42 - 46min

AGC (88m CW+KOH, 100° C)

$t_R$ (-)76n = 1368s, 99,89% rein

Das aufgenommene $^1$H-NMR-Spektrum ('O MHz, $CDCl_3$/TMS) zeigte vollständige Übereinstimmung mit dem des (±)-76n.

Die Shift-Versuche mit Tris-3-(heptafluorpropyl-hydroxy-methylen-D-camphorato)europium (EGA-Chemie) ergab bei 4,63 und 4,78ppm ($\Delta\delta$ = 12 Hz) für die Methoxy-Singuletts eine enantiomere Reinheit von 5,41%. Das entspricht der optischen Reinheit des eingesetzten Alkohols (-)-75e ($[\alpha]_D^{25}$ = -12,75°).

Oxidation des Alkohols (-)-75e ($[\alpha]_D^{25}$ = -12,75°) ergab das Keton (-)-59 ($[\alpha]_D^{25}$ = - 42,76°; 9.4.2.).

Für das reisolierte Keton ($[\alpha]_D^{25}$ = - 57,62°; 9.4.1.), das auch für die Olefinierung zu (-)-20 ($[\alpha]_D^{25}$ = - 39,58°; 4.4.3.) eingesetzt wurde, errechnet sich eine optische Reinheit von 7,29% O.P. .

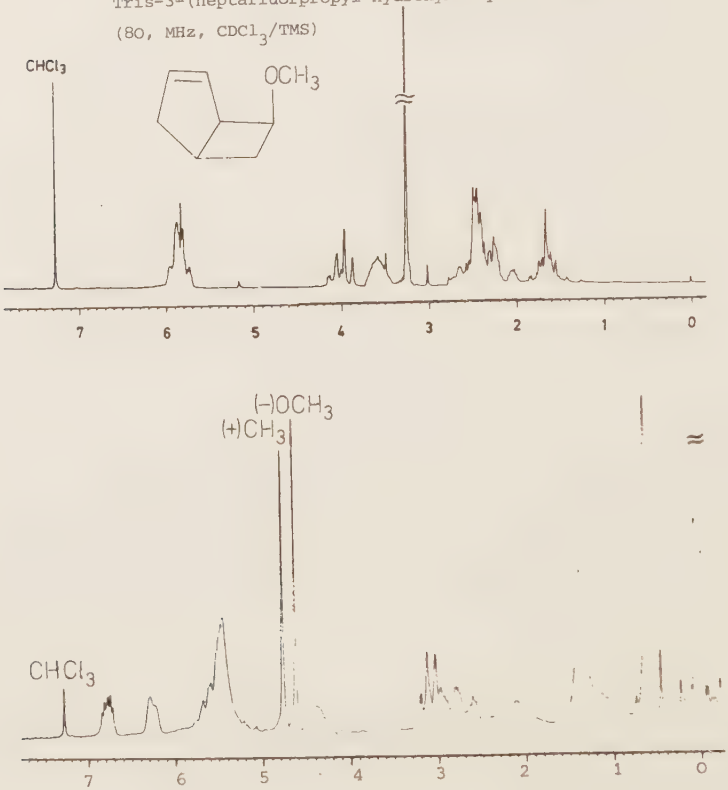
Auch (-)-20 ($[\alpha]_D^{25}$ = - 39,58°; 4.4.3.) sollte dann 7,29% rein sein.

9.6.3.3. (±)-6-endo-Methoxybicyclo3.2.0]hept-2-en [(±)-77n]

110mg (1mmol) (±)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-endo-ol [(±)-74n] in 2cm³ THF wurden zu 100mg NaH-Dispersion (22mmol) in 4cm³ gegeben und dann mit 200µl (2,9mmol) Methyljodid in 1cm³ THF umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 72mg (58% d. Th.)

Abb. 14 : $^1$H-NMR-Spektren von (-)-76n und (-)-76n in Gegenwart von Tris-3-(heptafluorpropyl-hydroxymethylen-D-camphorato)-europium (80, MHz, $CDCl_3$/TMS)



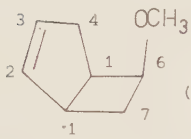

In Gegenwart von chiralem Lanthanid-Shift-Reagenz [Tris-3-(heptafluor-propyl-hydroxymethylen-D-camphorato)-europium, EGA-Chemie] zeigte das $^1$H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$/TMS) unterschiedliche chemische Verschieb -- ungen für die Methoxy-Singuletts der beiden Enantiomeren. Der Unter - schied in der chemischen Verschiebung und die Wanderung der Methoxy - Singuletts wurde verfolgt, indem man jeweils ein bis zwei Mikrospatel-Spitzen des Shift-Reagenzes zur NMR-Probe zugab. Durch Integration der beiden Singuletts bei $\delta$ = 4,66 und 4,81ppm ($\Delta\delta$ = 12 Hz) ergab sich für die Enantiomeren ein Signal-Verhältnis von (-) : (+) = 49,4 : 50,6. Dies Verhältnis wurde als Referenz für die Bestimmung der optischen Reinheit von (-)-76n zu Grunde gelegt.

PGC (4,5m CW, 130° C)

$t_R$ (±)-77n = 41 - 45min

AGC (80m CW+KOH, 100° C)

$t_R$ (±)-77n = 914s, 99,1% rein




(±)- 6-endo-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en
[(±)-77n]

$^1$H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$/TMS)

| δ/ppm | Struktur | Integral | Zuordnung |
|---|---|---|---|
| 1,63 | m | 1 H | 4n-H |
| 2,15 - 3,38 | komplex | 5 H | 1-H, 4x-H, 7-$H_2$, 5-H |
| 3,21 | s | 3 H | -$OCH_3$ |
| 3,99 | "q" | 1 H | 6n-H |
| 5,83 | AB-System (eng) | 2 H | 2-H, 3-H |

Shift-Versuche mit Tris-3-(heptafluorpropyl-hdroxymethylen-D-camphorato) europium (EGA-Chemie) ergaben Methoxy-Singuletts bei 5,63 und 5,83ppm ($\Delta\delta$ = 12 Hz) ein Enantiomerenverhältnis von 50 : 50.

9.6.3.4A. (-)-6-endo-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en [(-)-77n]

55mg (0,5mmol) (+)-Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-endo-ol [(+)-74n] ($[\alpha]_D^{25}$ = + 68,22°; 9.5.1.) im 800µl THF wurden zu 50mg NaH-Dispersion (11mmol) in 3$cm^3$ THF gegeben und mit 100µl (1,5mmol) Methyljodid in 1$cm^3$ THF umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 40µl (64,5% d. Th.)

PGC (4,5m CW, 130° C)

$t_R$ (+)-77n = 39 - 42min

AGC (88m CW+KOH, 100° C)

$t_R$ (+)-77n = 1285s, 98,0% rein

Das aufgenommene $^1$H-NMR-Spektrum zeigte vollständige Übereinstimmung mit dem des (±)-77n (9.6.3.3.). Die Shift-Versuche mit Tris-3-(heptafluor - propyl-hydroxymethylen-D-camphorato)europium (EGA-Chemie) ergab (Methoxy-Singuletts bei 6,97 und 7,19ppm ($\Delta\delta$ = 17,5 Hz)) eine enantiomere Reinheit von ee = 93,7%.

Dem entspricht dann auch die optische Reinheit des eingesetzten Alkohols (+)-74n ($[\alpha]_D^{25}$ = + 68,22°; 9.5.1A.), der oxidiert (9.5.2A.) und anschließend olefiniert (9.5.3A.) wurde.

9.6.3.4B. (-)-6-endo-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en [(-)-77n]

100mg (9,1mmol) (+)-74n ($[\alpha]_D^{25}$ = + 68,17°; 9.5.1B.) in 2cm$^3$ THF wurden zu 120mg (6,4mmol) NAh-Dispersion in 4cm$^3$ THF gegeben und mit 200µl (2,9mmol) Methyljodid in 1cm$^3$ THF umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 65mg (57,6% d. Th.)

PGC (4,5m CW, 130° C)

$t_R$ (-)-77n = 35 - 40min

AGC (80m OV 101, 110° C)

$t_R$ (-)-77n = 1398s, 99,74% rein

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $[\alpha]_\lambda^{25}$(-)-77n[a)] | - 69,15° | - 71,78° | - 80,50° | - 126,11° | -173,01 |
| λ [nm] | 589 | 578 | 546 | 436 | 365 |

a) ($CHCl_3$; c = 3,083)

Das aufgenommene $^1$H-NMR-Spektrum zeigte vollständige Übereinstimmung mit dem des (+)-77n (9.6.3.3.). Die Shift-Versuche mit Tris-3-(hepta-fluorpropyl-hydroxymethylen-D-camphorato)europium (EGA-Chemie ergab Methoxysinguletts bei 7,60 und 7,84ppm ($\Delta\delta$ = 20 Hz) eine emantiomere Reinheit von ee = 89,8%.

Dem entspricht dann auch die optische Reinheit des eingesetzten Alkohols (+)-74n ($[\alpha]_D^{25}$ = + 68,17°; 9.5.1B.), der oxidiert (9.5.2B.) und anschliessend olefiniert (9.5.3B.) wurde.

Abb. 15: $^1$H-NMR-Spektren von (-)-77n und (-)-77 in Gegenwart von Tris-3-(heptafluorpropyl-hydroxymethylen-D-camphorato)-europium (80 MHz, $CDCl_3$/TMS)

## 10. Literaturverzeichnis


1 a) R.B. Woodward, R. Hoffmann
J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 395;

b) R.B. Woodward, R. Hoffmann
J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 2046;

c) R.B. Woodward, R. Hoffmann
J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 2511;

d) R.B. Woodward, R. Hoffmann
"The Conservation of Orbital symmetry"
Academic Press, New York, N.Y, 1970;

e) R.B. Woodward, R. Hoffmann
Angew. Chem. 1969, 81, 797;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1969, 8, 781.

2 a) K. Fukui
Tetrahedron Lett. 1965, 2009;

b) K. Fukui
Fortschr. chem. Forschung 1970, 15, 1;

c) K. Fukui
Acc. chem. Res. 1971, 4, 57.

3 a) M.J.S. Dewar
Tetrahedron Suppl. 1966, 8, 75;

b) M.J.S. Dewar
Angew. Chem. 1971, 83, 859;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1971, 10, 761.

4 a) H.E. Zimmermann
J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 1564, 1566;

b) H.E. Zimmermann
Acc. chem. Res. 1971, 4, 272;

c) H.E. Zimmermann
Acc. chem. Res. 1972, 5, 393.

5 a) W.T. Borden, J.G. Lee, S.D. Young
J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 4841;

b) S.D. Young, W.T. Borden
J. Org. Chem. 1980, 45, 724.

6 a) F.G. Klärner
Angew. Chem. 1974, 86, 270;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1974, 13, 268;

b) F.G. Klärner, S. Yaslak, M. Wette
Chem. Ber. 1979, 112, 1168;

6 c) F.G. Klärner, B. Brassel
J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 2469;
d) vgl. auch R.T. Hansen
Ph. D. Thesis, Yale University 1976
Diss.Abstr. B 1977, 37, 6130;
e) vgl. auch J.E. Baldwin, B.M. Broline
J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 4599;
f) J.E. Baldwin et al.
J. Am. Chem. Soc., in Druck.
7 a) J.A. Berson, G.L. Nelson
J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 1096;
b) J.A. Berson, R.W. Holden
J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 2037;
c) J.A. Berson
Acc. chem. Res. 1972, 5, 406.
8) J.A. Berson, L. Salem
J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 8917.
9 a) W. von E. Doering, K. Sachdev
J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 1168;
b) W. von E. Doering, K. Sachdev
J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 5512.
10) W. von E. Doering, A.R. Mastrocola
Tetrahedron 1981, 37, 329.
11 a) D. Hasselmann
Angew. Chem. 1975, 87, 252;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1975, 14, 257;
b) D. Hasselmann
Habilitationsschrift, Bochum 1975.
12 a) D. Hasselmann
Tetrahedron Lett. 1972, 3465;
b) D. Hasselmann
Tetrahedron Lett. 1973, 3739.
13 a) D. Hasselmann, P.J. Rissing
unveröffentlichte Ergebnisse;
b) P.J. Rissing
Dissertation, Bochum 1978;
c) D. Hasselmann, P.J. Rissing
Tetrahedron 1979, 1745.

14 a) J.J. Gajewski, C.N. Shih
J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, 5900;
b) J.J. Gajewski, C.N. Shih
J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 1675;
c) J.J. Gajewski
J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 3457;
d) J.J. Gajewski, J.Del.C. Salazer
J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 2740.
15 a) D. Hasselmann, H.W. Chilinski
unveröffentlichte Ergebnisse;
b) H.W. Chilinsky
Diplomarbeit, Bochum 1977.
16) D.S. Matteson, J.J. Drysdale, H. Sharkey
J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 2853.
17) C.W. Spangler
Chem. Review 1976, 76, 187.
18) J.P. Wibant, F.A. Haak
Rec, Trav, chim. 1948, 67, 85.
19 a) vgl.: J.M. Deinis, C. Girad, J.M. Conia
Synthesis 1972, 549;
b) E. Le Goff
J. Org. Chem. 1964, 29, 2048.
20) G. Ohloff, H. Farnow, W. Philipp
Liebigs Ann. Chem. 1958, 613, 43.
21) P.C. Tras, H. Boelens, H.J. Takken
Rec. Trav. chim. 1976, 57.
22) P.F. King, L.A. Paquette
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 279.
23) N. Kawabata, T. Nakagawa, T. Nakao, S. Yamashita
J. Org. Chem. 1977, 42, 3031.
24) W.J. Bailey, R.A. Baylauny
J. Org. Chem. 1962, 27, 3476.
25) vgl.: R.T. Arnold, W.W. Lee
J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 5396.
26) V. Wolf
Chem. Ber. 1953, 86, 935.
27) R. Grew, I. Hinrichs
Chem. Ber. 1964, 97, 443.
28) vgl.: D.N. Butler, R.A. Snow
Can. J. Chem. 1974, 52, 447.

29) H. Günther
NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 107.
30) W.J. Bailey, J.C. Goosens
J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 2804.
31) I.N. Nazrav, N.V. Kusneter
J. Gen. chem. USSR (Engl. Transl.) 1959, 29, 754.
32) D.W. Turner
J. Chem. Soc. 1959, 30.
33) W.R. Moore, H.R. Ward, R.F. Merrit
J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 2019.
34) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon
Strukturaufklärung organischer Verbindungen
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1976.
35 a) T.T. Tidwell
J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 1448;
b) P. Barraclough, D.W. Young
Tetrahedron Lett. 1970, 2293.
36) H. Krieger
Suomen Kemist. 1963, B68, 36.
37) P.K. Freemann, D.M. Balls, D.S. Brown
J. Org. Chem. 1968, 33, 2211.
38) D. Hasselmann
Chem. Ber. 1974, 107, 3486.
39) Herrn U. Jansen danke ich für die orientierenden Vorversuche
40) D.I. Schuster, M. Axelrod, J. Auerbach
Tetrahedron Lett. 1963, 1911.
41) B.P. Kampmann
Dissertation, Bochum 1979.
42) B. AuYeung, I. Fleming
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 79;
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 81.
43) A.J. Ashe
J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 1233.
44) R. Sustmann, F. Lubbe
Chem. Ber. 1976, 109, 1444.
45) K.E. Hine, R.F. Childs
Can. J. Chem. 1976, 54, 12.
46 a) G. Wittig, U. Schöllkopf
Chem. Ber. 1954, 87, 1218;

46 b) G. Wittig, U. Schöllkopf
Org. Synth. 1960, 40, 66;
c) G. Wittig
Acc. Chem. Res. 1974, 7, 6.
47 a) E.J. Corey, M. Chaykovsky
J. Am. Soc. 1962, 84, 866;
b) R. Greenwald, E.J. Corey, M. Chaykovsky
J. Org. Chem. 1963, 28, 1128.
48 a) J.W. Apsimon, R.P. Seguin
Tetrahedron 1979, 35, 2797;
b) W.A. Szybo, H.T. Lee
Aldrichimica Acta (Revierw) 1980, 13(1), 13.
49 a) H.C. Brown, A.R. Mandal
J. Org. Chem. 1977, 42, 2996;
b) M.M. Midland, D.C. Mc Dowell
J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 867.
50 a) S. Terashima, N. Tanno, K. Koja
Chem. Lett. 1980, 8, 981;
b) S. Terashima, N. Tanno, K. Koga
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 21, 1026.
51 a) K. Kieslich
"Microbial Transformations of Chemical Compounds Excluding Steroids and Noncyclic Structures"
G. Thieme, Stuttgart 1976;
b) J.B. Jones, J.F. Beck
"Applications of Biochemical Systems in Organic Chemistry"
Edt.: Jones, Sih, Perlman, Part I, Wiley N.Y. 1976;
c) A.J. Irwin, J.B. Jones
J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 556.
52) M. Nakazaki, H. Chikamatsu, K. Naemura, M. Asao
J. Org. Chem. 1980, 45, 4432.
53) M. Nakazaki, H. Chikamatsu, K. Naemura, T. Nakatsuji
J. Org. Chem. 1981, 46, 585.
54 a) M. Nakazaki, H. Chikamatsu, M. Asao
J. Org. Chem. 1981, 46, 1147;
b) M. Nakazaki, H. Chikamatsu, M. Nishino, H. Marakami
J. Org. Chem. 1981, 46, 1151.
55 a) J. Davies, S.M. Roberts, D.P. Rynolds, R.F. Newton
J. Chem. Soc. Perkin I 1981, 1317;

55 b) R.F. Newton, J. Paton, D.P. Rynolds, S. Young
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 908;
c) Herrn Dr. R.F. Newton danken wir für die Mitteilung experimenteller Details.
56) G. Snatzke
Chemie in unserer Zeit, 1981, 3, 78.
57 a) K. Loosen
Dissertation, Bochum 1979;
b) C.M. Bean, J. Kenyon, H. Philipps
J. Chem. Soc. 1936, 307.
58) W.E. Pereira Jr., B. Halpern
Aust. J. Chem. 1972, 25, 667.
59 a) M.D. Mc Creary, D.W. Lewis, D.L. Wernick, G.M. Whitesides
J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 1038;
b) G.M. Whitesides, D.W. Lewis
J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 5914;
c) R.R. Fraser, M.A. Petit, J.K. Saunders, M. Miskow
J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 3253;
d) E.B. Dongala, A- Solladie-Cavallo, G. Solladie
Tetrahedron Lett. 1972, 4233.
60 a) K. Mislow, J.G. Berger
J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 1956;
b) J. G. Berger
Ph. D. Thesis New York 1962;
c) D.J. Sandman, K. Mislow
J. Org. Chem. 1968, 33, 2924.
61) J.A. Berson, D. Willner
J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 609.
62 a) K.W. Egger
J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 3688;
b) K.W. Egger
J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 6.
63 a) A.P. ter Borg, E. Razenberg, H. Kloosterziel
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1965, 84, 1230;
b) A.P. ter Borg, H. Kloosertziel
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1969, 88, 266.
64) L.A. Paquette, R.P. Henzel, R.F. Eizember
J. Org. Chem. 1973, 38, 3257.

65) N.C. Barford
"Kleine Einführung in die statistische Analyse von Meßergebnissen"
Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt a. M. 1970

66 a) W.R. Roth, G. Raf, D.W. Ford
Chem. Ber. 1974, 107, 48;

b) W. von E. Doering, G.H. Beasley
Tetrahedron 1973, 29, 2231;

c) S. Furuyama, D.M. Golden, S.W. Benson
Internat. H. Chem. Kinet. 1970, 2, 93.

67) K.W. Egger, A.T. Cocks
Helv. Chim Acta 1973, 56, 1516, 1517.

68 a) J.H. Alonso, W.R. Dolbier Jr., H.M. Frey
Int. J. Chem. Kinet. 1974, 6, 893;

b) W.R. Dolbier Jr., J.H. Alonso
J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 2544.

69 a) K.W. Egger, M. Jola
Int. J. Chem. Kinet. 1970, 2, 265;

b) K.W. Egger
Helv. Chim. Acta 1969, 52, 449.

70) H.M. Frey, A. Krantz
J. Chem. Soc. 1969 A, 1159.

71) R. Shaw, F.R. Cruickshank, S.W. Senson
J. Phys. Chem. 1967, 71, 4538.

72) D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke
"The chemical Thermodynamics of organic Compounds"
New York 1969.

73) R. Walsh, J.M. Wells
J. Chem. Thermodyn. 1975, 7, 149.

74) J.B. Peddley, J. Rylance
"Sussen-N.P.L. Computer Analysed thermochemical Data: organic and organometallic Compounds" 1977

75) J.D. Cox, G. Pilcher
"Thermochemistry of organic and organometallic Compounds"
Academic Press, New York 1970.

76) K.N. Klump, J.P. Chesik
J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 130.

77) W.G. Wood
J. Org. Chem. 1958, 23, 110.

78 a) H. Günther, T. Keller
Chem. Ber. 1970, 103, 3231;
b) G.E. Hall, J.D. Roberts
J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 2203;
c) H. Ciganek
J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 2207;
d) W. von E. Doering, M.R. Willcott
Tetrahedron Lett. 1962, 663.

79) Neuere Zusammenfassung: J.J. Gajewski
"Hydrocarbon thermal Isomerisations"
Academic Press, New York 1981, Kap. 7.

80) J.A. Berson, M. Jones Jr.
J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 5017.

81) J.A. Berson, M. Jones Jr.
J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 5019.

82 a) J.A. Berson, E.J. Walsh
J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 4730;
b) J.A. Berson, E.J. Walsh
J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 4732.

83) J.A. Berson, T. Miyashe, G. Jones II
J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 3468.

84) H. Pledger Jr.
J. Org. Chem. 1960, 25, 278.

85 a) C.G. Overberger
J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 1007;
b) C.G. Overberger, A.E. Borchert
J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 4896.

86) J.J. Gajewski
"Hydrocarbon thermal Isomerisations"
Academic Press, New York 1981, Kap. 5.

87) E. M. Mil'vitskaya, A.V. Tarakanova, A.F. Plate
Russ. chem. Reviews, 1976, 45.

88 a) J.A. Berson in
"Rearrangements in Ground and Excited States"
Ed. P. de Mayo, Academic Press, New York 1980;

88 b) W.T. Borden in
"Reactive Intermediates"
Eds. M. Jones Jr., R.A. Moss, Wiley, New York 1980, Vol. 2,
in Press.

89) M.C. Flowess, H.M. Frey
J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 8636.

90 a) M.R. Willcott III, V.H. Cargle
J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 723;

b) M.R. Willcott III, V.H. Cargle, A.B. Sears
Prog. Phys. Org. Chem. 1972, 9, 25;

c) M.R. Willcott III, V.H. Cargle
J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, 4310.

91) W.R. Roth
Unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in Lit. 9 b)

92) G.D. Andrews, J.E. Baldwin
J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 6765.

93 a) S.W. Benson
"Thermochemical Kinetics"
Wiley, New York 1976, II Ed.;

b) S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Haugen, H.E. O'Neal,
A.S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh
Chem. Rev. 1969, 69, 279.

94) V.A. Mironov, A.D. Fedorovich, E.M. Mil'vitskaya, O.Ya. Korner,
A.A. Akhrem
Dokl. Akad. Navuk, SSSR 1972, 203.

95) J.A. Berson, E.S. Hand
J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 1978.

96 a) F.G. Klärner, H.J. Markwitz
Unveröffentlichte Ergebnisse;

b) H.J. Markwitz
Dissertation, Bochum 1981.

97) M. Schneider, B. Csacsko
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 330.

98 a) R. Hoffmann
Tetrahedron Lett. 1970, 2907;

b) H. Günther
Tetrahedron Lett. 1970, 5173;

c) R. Hoffmann, W.D. Stohrer
J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 6941.

99) R.J. Ellis, H.M. Frey
J. Chem. Soc. (A) 1966, 553.

100) W. von E. Doering, W. Grimme
Unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in Lit. 101.

101) W. von E. Doering, W.R. Roth
Angew. Chem. 1963, 75, 27;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1963, 21, 115.

102 a) W. von E. Doering, J. B. Lambert
Tetrahedron 1963, 19, 1989;
b) E.K.G. Schmidt, W. von. E. Doering
Tetrahedron 1971, 27, 2005.

103) J.S. Swenton, A. Wexler
J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 3066.

104) R.S. Cooke, U.H. Andrews
J. Org. Chem. 1973, 38, 2725.

105) D.L. Garin
Tetrahedron Lett. 1977, 3035.

106 a) W. Kirmse, M. Zeppenfeld
Unveröffentlichte Ergebnisse
b) M. Zeppenfeld
Dissertation, Bochum 1978;
c) W. Kirmse, M. Zeppenfeld
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 124.

107) J.E. Baldwin, K.E. Gilbert
J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 8283.

108 a) R.J. Ellis, H.M. Frey
Proc. Chem. Soc. 1964, 221;
b) H.M. Frey, R.T. Ellis
J. Chem. Soc. 1965, 4770.

109 a) W.R. Roth, J. König
Liebig's Ann. 1965, 699, 24;
b) W.R. Roth, J. König
Liebig's Ann. 1965, 688, 28.

110) D.S. Glass, R.S. Boikess, S. Winstein
Tetrahedron Lett. 1966, 999.

111) J.K. Grandall, R.J. Watkins
Tetrahedron Lett. 1967, 1717.

112) P. Radlick, W. Fenical, G. Alford
Tetrahedron Lett. 1970, 2707.

113) J.R. de Dobbelaere, E.L. van Zeevanter, J.W. de Haan, H.M. Buck
Theor. Chim. Acta 1975, 38, 241.

114) W. Grimme
Chem. Ber. 1965, 98, 756.

115 a) D. Hasselmann, K. Loosen
Angew. Chem. 1980, 92, 651;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980, 19, 634;

b) K. Loosen
Dissertation, Bochum 1979.

116 a) P. v. R. Schleyer, J.E. Williams, K.R. Blanchard
J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 2377;

b) E.M. Engler, J.D. Androse, P. v. R. Schleyer
J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 8005.

117) G.R. Branton, H.M. Frey, D.C. Mantague, I.D.R. Stevens
Trans Faraday Soc. 1966, 62, 659.

118) D. Hasselmann, K. Loosen
Angew. Chem. 1978, 90, 641;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1978, 17, 606.

119 a) M.J. Goldstein, R.S. Leight, M.S. Lipton
J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 5717;

b) H.D. Martin, M. Hekman
Angew. Chem. 1976, 88, 447;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1976, 15, 431;

c) G. Erker
Dissertation, Bochum 1973.

120) A.T. Cocks, H.M. Frey
J. Chem. Soc. (A) 1971, 2564.

121) M.R. Willcott, E. Goerland
Tetrahedron Lett. 1966, 6341.

112 a) J.J. Bloomfield, J.S. Mc Conaghy Jr.
Tetrahedron Lett. 1969, 3723;

b) J.S. Mc Conaghy Jr., J.J. Bloomfield
Tetrahedron Lett. 1969, 3719.

123 a) J.B. Lambert, L.J. Durham, P. Lepautere, J.D. Roberts
J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 3896;

b) F.A.L. Anet
J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 458.

124) E.S. Glazer, R. Knorr, G.Ganter, J.D. Roberts
J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 6026.

125) B.C. Roquitte
J. Phys. Chem. 1965, 69, 1351.

126) W.C. Herndon, W.B. Cooper Jr., M.J. Chambers
J. Phys. Chem. 1964, 68, 2016.

127) R. Walsh, J.M. Wells
J. Chem. Soc. Perkin II 1976, 52.

128) W.C. Herndon, L.L. Lowery
J. Chem. Soc. 1964, 86, 1922.

129) R. Walsh, J.M. Wells
Int. J. Chem. Kinet. 1976, II, 319.

130) H. Upadek
Dissertation, Bochum 1977.

131) J.H. Birely, J.P. Chesik
J. Phys. Chem. 1962, 66, 568.

132 a) K.C. Frisch
J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 6050;

b) H.P. Fritz, C.G. Kreiter
J. Organometal. Chem. 1965, 4, 313.

133) I.M. Pribytkova, A.V. Kisin, Y.N. Luzikov, N.P. Makoveyeva
V.N. Torocheshnikov, Y.A. Ustynyuk
J. Organometal. Chem. 1971, 30, C 57.

134) E.W. Abel, S. Moorhouse
J. Organometal. Chem. 1971, 29, 227

135) S.L. Huang, K. Omura, D. Swern
J. Org. Chem. 1976, 41, 3329.

136) W.E. Billups, W.Y. Chow, K.H. Leavel, E.S. Lewis
J. Org. Chem. 1974, 39, 274.

137) Handbook of Chemistry and Physics, 52$^{th}$ Ed., Chemical Rubber Co. 1972.

## 11, Verwendete Konstanten

Bei allen Rechnungen wurden folgende Konstanten bzw. Umrechnungsfaktoren benutzt [137]:

a) Konstanten:

Gaskonstante: $R = 8{,}3243\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
$= 1{,}9872\ cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$

Plancksches Wirkungsquantum: $h = 6{,}6256 \times 10^{-34}\ J\ s$

Boltzmannsche Konstante: $k_B = 1{,}38054 \times 10^{-23}\ J\ K^{-1}$

b) Einheiten und Umrechnungsfaktoren:

Energie [cal]: $1\ cal = 4{,}184\ J$

Temperatur [K]: $0^{\circ}\ C = 273{,}15\ K$

Druck [Torr]: $1\ Torr = 1\ mm\ Hg\ (0^{\circ}\ C)$
$= 133{,}322\ N\ m^{-2}$

Entropie S: $e.u. = cal/K\ mol$

Lebenslauf

| | |
|---|---|
| Name: | M. Niaz Khan ( Pathan ) |
| Geboren: | 8.6.1952 in Pakistan als Sohn der |
| | Eheleute M. Darz Khan |
| Familienstand: | Ledig |
| Schulausbildung: | Government College Hyderabad |
| | Higher secondary Certificate |
| Studium: | Sind Universität Jamshoro |
| | Hyderabad, Pakistan |
| | B. Sc. ( Hons ): November 1972 |
| | M. Sc.: November 1973 |
| | ab Februar 1974: Lecturer an der Sind Universität |
| | Jamshoro |
| | ab Oktober 1977: weiterführendes Studium der |
| | Chemie an der Ruhr-Universität Bochum |

Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdiensts